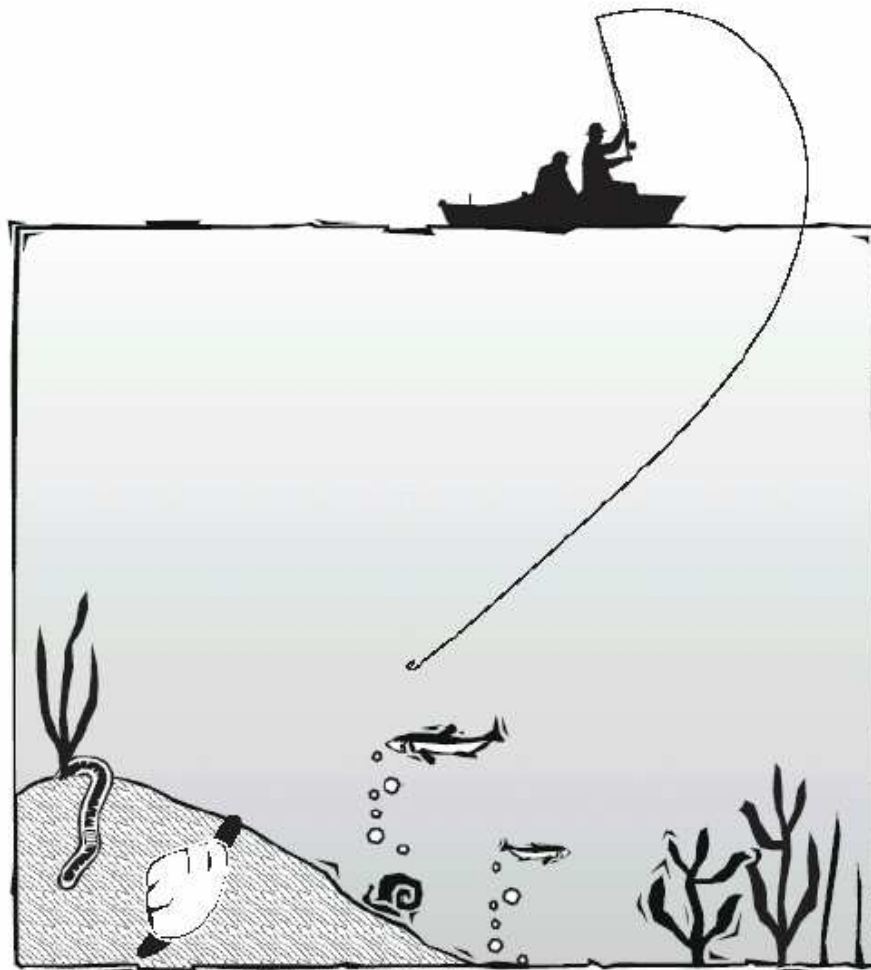


DANIELLE CAROLINE SCHNITZLER

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS DE RIOS DA REGIÃO
METROPOLITANA DE CURITIBA COM ÊNFASE EM ESPÉCIES METÁLICAS**



Fonte: U.S. EPA

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de doutor em Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

**Curitiba
2008**

TERMO DE APROVAÇÃO

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE SEDIMENTOS DE RIOS DA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA COM ÊNFASE EM ESPÉCIES METÁLICAS

por

DANIELLE CAROLINE SCHNITZLER

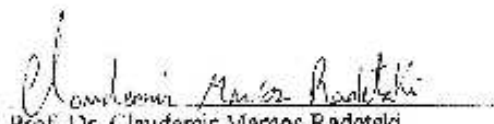
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



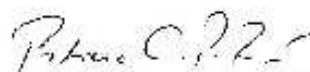
Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Dep. de Química - UFPR



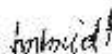
Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto
Dep. de Química - UFSCar



Prof. Dr. Claudemir Marcos Radetski
UNIVALI



Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora
Dep. de Química - UFPR



Prof. Dr. Tatja Messerschmidt
Dep. de Química - UFPR

Curitiba, 27 de março de 2008

*Hoje eu sei que o mais importante
para mim é a aprendizagem.
Aprender o que ainda não sei! Ah! E
como existem coisas a serem
aprendidas! E por isso serei sempre
um aprendiz.*

AGRADECIMENTOS

Eis que chegou o momento de expressar sinceros agradecimentos a muitos e tantos adorados familiares e amigos – tanto aos ‘velhos’ e queridos quanto aos que se revelaram ao longo desse tempo. Dedico algumas palavras àqueles que desta história fazem parte direta ou indiretamente ou, ainda, pelo fato de simplesmente existirem.

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, meu orientador, pelo voto de confiança, pelo apoio, compreensão, companheirismo e pela fundamental contribuição no meu crescimento enquanto pesquisadora.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná e a seus professores, na pessoa do coordenador Prof. Dr. Luis Pereira Ramos.

Ao colegiado da Pós-Graduação em Química da UFPR, principalmente no período em que participei como representante discente, que possibilitou meu amadurecimento profissional e como ser humano. Um agradecimento especial à Professora Jaísa Fernandes Soares.

Aos professores Patrício Peralta-Zamora, Gilberto Abate e Iara Messerschmidt por participarem da banca do exame de qualificação.

Aos membros da banca de defesa da tese, professores Antonio A. Mozeto, Claudemir M. Radetski, Patrício Peralta-Zamora e Iara Messerschmidt.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado. Em especial ao Fundo Setorial CT-Hidro.

Ao Programa Nacional de Cooperação Acadêmica – PROCAD que permitiu o intercâmbio entre a UFPR e UNICAMP. Em especial ao Prof. Wilson de Figueiredo Jardim por orientar e possibilitar o desenvolvimento do trabalho no seu laboratório de pesquisa, o Laboratório de Química Ambiental. A Professora Maria Isabel Bueno pelas análises de Fluorescência de Raios-X. A UNICAMP por colaborar com toda a infraestrutura do parque instrumental. A todos os amigos que me auxiliaram no período, em especial a Nívea e ao Fernando, e a todos os integrantes do LQA pela amizade, companheirismo e pelas discussões sobre o trabalho.

Aos integrantes, ex-integrantes e amigos do Grupo de Química Ambiental (GQA) da UFPR, pela ajuda, dedicação e amizade. Fernando, Elizabeth, Natalicio, Ellen, Erika, Patrícia, Cecília, Ramon, Andréia, Vanessa, Carolina, Janise, Eliane e Mônica; sem vocês, sem dúvida, este trabalho não teria sido concluído.

A Profa. Sueli Pérsio Quináia pelo apoio no desenvolvimento inicial do trabalho.

Agradeço também ao pessoal do LabQAM, amigos que sempre proporcionaram um ótimo ambiente de trabalho e momentos de inesquecível alegria, pois este local foi o início de tudo. Em especial a Mariane, Kely, Adriane, Elizabeth, Elaine, Cláudio, Elias, Fernando, Gisele e Edson por proporcionar horas de convívio

sempre de atenção e carinho.

Ao Departamento de Química, em especial aos servidores técnico-administrativos e professores que por doze anos da minha vida, sem dúvida alguma, participaram ativamente na construção da minha vida profissional.

As grandes amizades que conquistei desde o período da graduação, que com certeza estarão para sempre no meu coração. Aos amigos Kely, Juliana, Soraia, Maria Teresa, Carlinhos, Altamir, Fabinho e Roberto.

Aos “meninos da síntese”, e aos freqüentadores da “salinha da pós”, sempre prontos a ajudar em qualquer coisa, nem que fosse apenas para tomar um café e descontraír os pensamentos.

Aos meus grandes amigos, que conheci na adolescência, pela amizade, apoio, carinho, dedicação, amor e pelas incontáveis horas de confidências; sentimentos que coexistem em meu coração: Stanley, João, Kimura, Tuta, Fábio e Maia.

As minhas grandes amigas de infância, Ligiane e Lyzandra, pelos laços de afeto que nos sustentam pela vida inteira. Laços estes que nos permitem conforto nos momentos tristes, dividindo nossas alegrias, aprendendo o sentido de cooperação, lealdade e solidariedade.

Ao Marco, meu marido e orientador, por sua paciência, pelo seu amor, por estar disposto a me ajudar em qualquer situação e principalmente pelo apoio que me deixa mais forte para superar meus desafios.

E por fim, mas não menos importante, aos meus pais, Luis e Soeli que me proporcionaram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade. A vocês, que iluminaram os caminhos obscuros com afeto e dedicação para eu trilhar sem medo e cheia de esperança. Vocês, que se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos, para que, muitas vezes, eu pudesse realizar os meus. A vocês, por natureza, por opção e amor, não bastaria dizer, que não tenho palavras para agradecer tudo isso. Uma emoção que jamais seria traduzida por palavras.

E a minha irmã, Mariane, abençoada na minha vida, minha cúmplice, nunca está mais distante do que ao alcance de uma necessidade, torcendo por mim, intervindo em meu favor e me esperando sempre de braços abertos.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para concretização deste trabalho.

E finalmente a Deus por sempre me iluminar e me guiar...

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS.....	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVO	35
3. MATERIAL E MÉTODOS	36
3.1 Coleta e manuseio das amostras	36
3.2 Reagentes e Soluções	45
3.3 Procedimentos Experimentais	46
3.3.1 Potencial redox (E_H) do sedimento.....	46
3.3.2 pH do sedimento.....	46
3.3.3 Sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA).....	46
3.3.4 Metais extraídos simultaneamente (MES).....	48
3.3.5 Fósforo nos sedimentos.....	51
3.3.6 Teor de umidade nas amostras de sedimentos.....	52
3.3.7 Extração da Al.....	52
3.3.8 pH na Al.....	52
3.3.9 Amônia na Al.....	52
3.3.10 Carbono orgânico dissolvido na Al.....	53
3.3.11 Metais na Al.....	53
3.3.12 Caracterização da Al por fluorescência molecular.....	53
3.3.13 Caracterização das amostras de sedimento por Espectroscopia Infravermelho.....	54
3.3.14 Caracterização das amostras de sedimento por Análise Térmica.....	54
3.3.15 Caracterização das amostras de sedimento por Análise Elementar (CHN).....	54
3.3.16 Caracterização das amostras de sedimento por fluorescência de raio-X de energia dispersiva.....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 Caracterização da Matriz Sedimento e Água Intersticial	56
4.1.1 Caracterização da Matéria Orgânica Dissolvida presente na Água Intersticial por Espectroscopia de Fluorescência Molecular.....	66
4.1.2 Caracterização das amostras de sedimentos.....	74
4.1.2.1 Fluorescência de raios-X de energia dispersiva.....	74

4.1.2.2 <i>Análise Termogravimétrica</i>	77
4.1.2.3 <i>Espectroscopia Infravermelho</i>	80
4.1.2.4 <i>Análise Elementar CHN</i>	84
4.2. Determinações Analíticas	87
4.2.1 <i>Otimização do protocolo analítico de extração, fixação e determinação de sulfetos em amostras de sedimento</i>	87
4.2.2 <i>Determinação dos sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) nas amostras de sedimento</i>	96
4.2.3 <i>Otimização das temperaturas de pirólise para a determinação dos metais</i>	106
4.2.4 <i>Determinação dos metais extraídos simultaneamente (MES) nas amostras de sedimento</i>	109
4.2.4.1 <i>Zinco nas Amostras de Sedimento</i>	112
4.2.4.2 <i>Cobre nas Amostras de Sedimento</i>	114
4.2.4.3 <i>Chumbo nas Amostras de Sedimento</i>	116
4.2.4.4 <i>Níquel nas Amostras de Sedimento</i>	118
4.2.4.5 <i>Cádmio nas Amostras de Sedimento</i>	119
4.2.4.6 <i>Avaliação Geral da Presença dos Metais em Sedimentos</i>	121
4.2.5 <i>Metais Extraídos Simultaneamente (MES) e a Relação [MES-SVA] em sedimentos</i>	127
4.2.6 <i>Metais na Água Intersticial e o Valores-Guias de Unidades Tóxicas de Águas Intersticiais (VGUTAI)</i>	132
5. CONCLUSÕES	135
6. BIBLIOGRAFIA	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização dos pontos de coleta de amostras de sedimento.....	36
Figura 2. Reservatório do Iraí no período de cheia.....	37
Figura 3. Reservatório do Iraí no período de seca.....	38
Figura 4. Rio Iguaçu. Ponto de coleta no município de São José dos Pinhais.....	39
Figura 5. Rio Iguaçu. Ponto de coleta no município de São José dos Pinhais. Detalhes na região.....	39
Figura 6. Rio Iguaçu. Ponto de coleta no município de Araucária.....	40
Figura 7. Rio Barigui. Ponto de coleta na região da Cidade Industrial de Curitiba.....	41
Figura 8. Rio Barigui. Ponto de coleta na região da Cidade Industrial de Curitiba. Presença de lixo nas margens do rio.....	41
Figura 9. Cidade Industrial de Curitiba. A esquerda observa-se o Rio Barigui, ao fundo encontra-se a Cidade de Curitiba.....	42
Figura 10. Testemunhador de PVC construído em nosso laboratório. a) Acessórios do testemunhador; b) Coleta de sedimento utilizando o testemunhador.....	44
Figura 11. Trabalho de campo. a) Obtenção do testemunho de sedimento; b) testemunho de sedimento; c) Cuidados no trabalho de campo.....	45
Figura 12. Esquema de extração, fixação e determinação de sulfetos.....	47
Figura 13. Espectros de emissão de fluorescência molecular obtidos para amostras de Al dos sedimentos.....	66
Figura 14. Espectros de fluorescência sincronizada obtidos para amostras de Al de todos os rios.....	69
Figura 15. Detalhes dos espectros de fluorescência sincronizada obtidos para amostras de Al de todos os rios.....	69
Figura 16. Espectros de fluorescência de Raios-X na faixa de varredura de energia entre o sódio e o escândio das amostras de sedimento.....	76
Figura 17. Espectros de fluorescência de Raios-X na faixa de varredura de energia entre o titânio e o urânio das amostras de sedimento.....	76
Figura 18. Curvas termogravimétricas das amostras de sedimento.....	85
Figura 19. Espectros infravermelho no modo refletância das amostras de sedimento na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$	88
Figura 20. Curva analítica para o eletrodo $\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$. Concentrações variando de 1×10^{-8} a $1,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de uma solução analítica de sulfeto de sódio.....	93
Figura 21. Limite prático de detecção (LPD) e o limite inferior de resposta linear (LIRL) do eletrodo redox de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ para a determinação de sulfetos.....	94

Figura 22. Curva de titulação potenciométrica para a determinação da concentração da solução padrão de sulfeto de sódio.....	95
Figura 23. Primeira derivada da curva de titulação potenciométrica para a determinação da concentração da solução padrão de sulfeto de sódio.....	95
Figura 24. a) Estabilidade da solução padrão de sulfeto em TAA, pH 13,6; b) Estabilidade da solução padrão de sulfeto em NaOH 0,5 mol L ⁻¹	97
Figura 25. Gráfico normal de estimativas com os resultados dos cálculos dos efeitos para cada uma das respostas.....	99
Figura 26. Gráfico de adição de padrão para o teste de recuperação. Número de réplicas (n = 3)	101
Figura 27. Perfis de concentração média de SVA em função da profundidade para cada fração das amostras de sedimento.....	103
Figura 28. a) Vista geral da área ocupada pelo Reservatório do Iraí no período de estiagem no ano de 2006; b) Antigo leito de um dos rios formadores do Reservatório do Iraí. Fotografia tirada no período de estiagem no ano de 2006.....	106
Figura 29. (a) e (b) Rio Canguiri, tubulações clandestinas de esgoto; c) Estação elevatória de esgoto nas margens do Rio Canguiri.....	108
Figura 30. Tipos de perfis encontrados em sedimentos.....	111
Figura 31. Curvas de pirólise para os metais Zn, Ni, Cu, Cd e Pb.....	113
Figura 32. Curva de pirólise para o cádmio. Efeito causado pelo modificador químico na resposta analítica.....	114
Figura 33. Perfis de concentração média de zinco em (µg g ⁻¹) com base no peso seco em cada fração das amostras de sedimento.....	118
Figura 34. Perfis de concentração média de cobre em (µg g ⁻¹) com base no peso seco em cada fração das amostras de sedimento.....	120
Figura 35. Perfis de concentração média de chumbo em (µg g ⁻¹) com base no peso seco em cada fração das amostras de sedimento.....	122
Figura 36. Perfis de concentração média de níquel em (µg g ⁻¹) com base no peso seco em cada fração das amostras de sedimento.....	124
Figura 37. Perfis de concentração média de cádmio em (µg g ⁻¹) com base no peso seco em cada fração das amostras de sedimento.....	126
Figura 38. Imagem da ocupação em torno do Rio Curralinho.....	129
Figura 39. Imagem do Contorno Leste que corta transversalmente a bacia a montante do Reservatório do Iraí.....	129
Figura 40. Imagem mostrando a ocupação desordenada nas margens do Rio Barigui.....	130
Figura 41. Imagem da rodovia do Xisto - BR°476 que corta o Rio Barigui.....	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Interpretação dos resultados de E_H	28
Tabela 2. Valores das constantes de produto de solubilidade (Kps) para alguns sulfetos metálicos.....	30
Tabela 3. Identificação dos pontos de coleta de sedimentos e respectivos parâmetros de campo.....	43
Tabela 4. Faixa de divisão das sub – amostras (cm).....	45
Tabela 5. Concentrações dos padrões recomendados pelo fabricante para determinação dos metais por absorção atômica com atomização em forno de grafite e em chama.....	49
Tabela 6. Programa de aquecimento de temperatura para obtenção da curva de pirólise para cada metal em estudo.....	50
Tabela 7. Dados de caracterização dos ambientes em estudo. pH, E_H , TOC e concentração de fósforo total determinados diretamente no sedimento e valores de pH, amônia e COD determinados na água intersticial.....	58
Tabela 8. Comprimentos de onda de máxima emissão e valores de pH para as amostras de Al.....	67
Tabela 9. Bandas dos espectros de fluorescência molecular no modo sincronizado das amostras de Al.....	71
Tabela 10. Análise semiquantitativa da composição química percentual das amostras de sedimento.....	75
Tabela 11. Dados obtidos através das curvas de análise termogravimétrica para as amostras de sedimento.....	84
Tabela 12. Bandas dos espectros de infravermelho no modo refletância das amostras de sedimento.....	89
Tabela 13. Porcentagem média de C, H e N e as razões nas amostras de sedimento.....	91
Tabela 14. Planejamento fatorial 2^4 fatores e níveis.....	98
Tabela 15. Matriz de 16 experimentos. Código dos efeitos para as variáveis em dois níveis e os resultados (mV).....	98
Tabela 16. Estudo da recuperação de sulfetos no sistema de extração, $n = 3$	100
Tabela 17. Concentração de SVA ($\mu\text{mol g}^{-1}$) em cada fração estudada dos sedimentos. ($n = 3$).....	103
Tabela 18. Coeficiente de variação (CV) do SVA em cada fração estudada dos sedimentos.	110
Tabela 19. Classificação das amostras de sedimento segundo os tipos característicos de perfis de distribuição vertical para SVA.....	111
Tabela 20. Curvas analíticas utilizadas para a determinação dos metais.....	116

Tabela 21. Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para as amostras de sedimento determinadas no EAAFG.....	116
Tabela 22. Tabela comparativa entre valores guia de qualidade e valores de referência para metais em sedimentos, com base no peso seco.....	118
Tabela 23. Amostras de sedimento que excederam alguns dos VGQS estabelecidos.....	132
Tabela 24. Valores de MES ($\mu\text{mol g}^{-1}$) nas amostras de sedimento.....	135
Tabela 25. Valores de $\sum[MES - SVA]$ nas amostras de sedimento.....	136
Tabela 26. Valores de $\frac{[MES] - [SVA]}{COT}$ nas amostras de sedimento.....	139
Tabela 27. Concentração dos metais na AI ($\mu\text{g L}^{-1}$) das áreas em estudo.....	
Tabela 28. Valor guia de unidades tóxicas de água intersticial para metais dos sedimentos em estudo.....	140

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

AI	Água intersticial
AIHQS	Avaliação integrada e hierárquica da qualidade de sedimentos
APA	Área de proteção ambiental
C/N	Razão atômica entre carbono e nitrogênio
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CHN	Análise elementar
CIC	Cidade industrial de Curitiba
CL ₅₀	Concentração que provoca 50 % de mortalidade
COD	Carbono orgânico dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CQA	Critérios de qualidade de água
CV	Coeficiente de variação
EAAFG	Espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
EDXRF	Espectroscopia de fluorescência de raios-X de energia dispersiva
E _H	Potencial redox
ERL	<i>Effect range-low (Média de baixo efeito)</i>
ERM	<i>Effect range-median (Média de médio efeito)</i>
ETE	Estação de tratamento de esgoto
EUA	Estados Unidos da América
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GQA	Grupo de Química Ambiental
H/C	Razão atômica entre hidrogênio e carbono
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
ICP-MS	Espectroscopia de plasma indutivamente acoplado com detecção por massa
IQA	Índice de qualidade de águas
K α	Linha de emissão de raio-X
K β	Linha de emissão de raio-X
LIRL	Limite inferior de resposta linear
LPD	Limite prático de detecção
MES	Metais extraídos simultaneamente
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PEC	<i>Probable Effect Concentration (Concentração de efeito provável)</i>
PEL	<i>Probable Effect Level (Nível de efeito provável)</i>
PVC	<i>Polivinyll chloride</i>

Qualised	Projeto interdisciplinar sobre a qualidade de sedimentos
RMC	Região Metropolitana de Curitiba
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Estado do Paraná
Sednet	Rede Européia de Pesquisa em Sedimentos
SUDERHSA	Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental
SVA	Sulfetos volatilizáveis por acidificação
TAA	Tampão antioxidante alcalino
TEC	<i>Threshold Effect Concentration (Concentração de efeito mínimo)</i>
TEL	<i>Threshold Effect Level (Nível de efeito mínimo)</i>
TG	Termogravimetria
U.S.EPA	United States Environmental Protection Agency
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UV-VIS	Espectroscopia ultravioleta-visível
VGQS	Valores-guia de qualidade de sedimentos
VGUTAI	Valor-guia de unidades tóxicas de água intersticial
λ	Comprimento de onda
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a qualidade de sedimentos provenientes de alguns rios da Região Metropolitana de Curitiba, em relação à presença dos metais cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco, de maneira a fornecer dados, atualmente inexistentes, sobre sua biodisponibilidade e seu potencial tóxico. As amostras foram coletadas em dez pontos diferentes da região de maneira a cobrir diferentes níveis de ocupação das bacias e de urbanização. Estas regiões possuem importância estratégica, do ponto de vista ambiental e sócio-econômico, porém alguns dos rios estão sujeitos a diversos impactos oriundos da urbanização.

O impacto ambiental associado à biodisponibilidade dos metais nos sedimentos foi previsto a partir da aplicação da teoria do equilíbrio de partição. Neste contexto, foram otimizados protocolos voltados à extração, fixação e determinação de sulfetos (S^{2-}) para a determinação dos sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA), bem como para a determinação dos metais extraídos simultaneamente (MES) nas amostras de sedimento. Essas determinações foram realizadas em frações de diferentes profundidades dos sedimentos. As concentrações dos metais também foram avaliadas na água intersticial do sedimento. Os resultados obtidos foram comparados com valores-guia de qualidade definidos pela Agência Canadense de Fiscalização e Controle Ambiental.

Parâmetros tais como potencial redox, pH, amônia, fósforo e carbono orgânico dissolvido (COD) foram determinados nos sedimentos e água intersticial. As amostras também foram caracterizadas por fluorescência de raios-X, fluorescência molecular, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho e análise elementar.

Os sedimentos são formados basicamente por uma fração inorgânica de minerais argilosos e quartzo contendo Si, Al, Fe, Ca, K, Mg, Na, Ti, P, Sr, Co e Se, sendo que principalmente os rios a jusante da cidade apresentaram maiores concentrações de Fe, Ti, Ca e K. Os metais associados ao SVA encontrados em maiores concentrações foram o Pb e o Zn. As amostras que apresentaram níveis mais elevados dos metais foram aquelas provenientes de pontos localizados à jusante da cidade de Curitiba. A área mais impactada segundo a relação $\Sigma[MES-SVA]$ foi a da região mais industrializada. Ambientes mais redutores apresentaram altas concentrações de SVA, corroborando dados para amônia. As menores concentrações de amônia surgiram em ambientes de caráter mais oxidante e com pH ligeiramente ácido. Os níveis de fósforo, associados aos parâmetros estudados criam um possível cenário de liberação deste elemento, intensificando processos de eutrofização, particularmente no Reservatório do Iraí. A matéria orgânica dissolvida apresentou características distintas para cada ambiente em estudo, sendo possível diferenciar quanto ao grau de humificação e quanto ao tipo de

estrutura presente. Amostras ácidas e formadas por estruturas mais alifáticas foram características de ácidos fúlvicos. Pela decomposição térmica da matéria orgânica foi possível diferenciar a matéria orgânica lábil daquela recalcitrante. A porcentagem recalcitrante foi maior para todas as amostras. As amostras dos rios Iraí e Curralinho apresentaram uma matéria orgânica mais humificada.

Os resultados permitiram diferenciar as regiões estudadas e principalmente observar que os sedimentos dos rios à jusante da cidade de Curitiba sofrem com a influência da expansão urbana, conjugada às deficiências nas instalações de tratamento de esgoto, como os principais responsáveis pela contribuição de cargas poluentes.

ABSTRACT

The quality of sediments collected in rivers located at the Metropolitan Region of Curitiba were evaluated in this work with respect to the presence of the metals cadmium, copper, lead, nickel and zinc. The study aimed also an assessment of their potential environmental impact. Samples were collected in order to represent different levels of occupation and urbanization. The overall region presents relevance under the socio-economical and environmental viewpoints. Nevertheless, some of the rivers have been submitted to several impacts during the last decades, most of them related to the urbanization process.

The environmental impact associated with the bioavailability of metallic species in the sediments was predicted on the basis of the equilibrium partitioning approach. In this context analytical protocols related to the extraction, fixation and determination of sulfides, in order to determine of acid volatile sulfides (AVS), as well as for the determination of simultaneously extracted metals (SEM) were optimized. These determinations were carried out in different sediment fractions corresponding to different depths. Metal concentrations in the sediments pore water were also determined. Results obtained were compared with sediment quality values defined by the Environment Canada.

Parameters such as redox potential, pH, ammonium, phosphorus, and organic carbon were also determined in all sediment and pore water samples. Sediment samples were also characterized employing X-ray fluorescence, molecular fluorescence, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy and elemental analysis.

Sediments are composed basically by a mixture of clay and sandy inorganic minerals containing Si, Al, Fe, Ca, K, Mg, Na, Ti, P, Sr, Co, and Se. Rivers located downstream the city of Curitiba presented higher concentrations of Fe, Ti, Ca and K. Metals linked to the AVS phase present in higher concentrations were Pb and Zn. Samples which presented higher concentrations were those ones from samples collected downstream the city. The most impacted area, taking into account the expression $\Sigma[\text{SEM} - \text{AVS}]$ was that one from the most industrialized area. Reducing environments presented higher AVS concentrations, in accordance with results for ammonia. Lower ammonia concentrations were determined in more oxidizing environments, which also presented low pH values. Levels of phosphorus, evaluated with some other parameters, generated a scenario where the release of this element to the water column may happen, intensifying an eutrophication process already in course, specifically when the Iraí reservoir is considered. The dissolved organic matter presented distinct characteristics for each environment revealing different humification degrees as well as chemical structures. More

acidic samples showed aliphatic structures with fulvic acid type characteristics. Throughout the thermal decomposition of the organic matter we were able to differentiate between the more labile organic matter from the more recalcitrant ones. The recalcitrant portion prevailed in all studied samples. Samples from both the Curralinho River and Iraí reservoir were the ones which presented the more humified organic matter.

Generally speaking, the results allowed us to differentiate the regions and, mainly, to collect evidences that the rivers located downstream the city of Curitiba have been distressed under the influence of the urban expansion conjugated to the deficiencies related to sewage treatment. These aspects are the most important for the pollution loads and consequent degradation of the river sediments.

1. INTRODUÇÃO

A grande oferta fez da água a substância ideal para ser empregada como solvente universal na limpeza e transporte de praticamente todos os resíduos gerados pelo homem. Ao redor de todo o mundo, as cidades foram se estabelecendo e crescendo próximas a grandes cursos de água. Até os dias atuais, após seu uso nas mais diversas atividades, a água ainda é geralmente descartada para o corpo receptor mais próximo, muitas vezes sem que passe por qualquer tipo de tratamento. Não obstante, é verdadeiro afirmar que o baixo custo associado ao uso de enormes quantidades de água tem sido um dos pilares do desenvolvimento de nossa sociedade (Grassi, 2001).

Entretanto, as abordagens empregadas na avaliação da qualidade de águas estão centradas no acompanhamento de parâmetros inerentes exclusivamente à coluna de água, não permitindo uma avaliação global sobre os efeitos gerados nos sistemas aquáticos como um todo. Os chamados *Índices de Qualidade de Águas* (IQA) (CETESB, 2004) são parâmetros numéricos referentes às concentrações de contaminantes que visam proteger os organismos aquáticos e a qualidade de corpos de água. Desempenham um papel importante para garantir a qualidade de corpos aquáticos superficiais, mas isoladamente estes parâmetros não são suficientes para promover a devida proteção do meio ambiente e igualmente da vida humana.

Neste contexto, a proteção da qualidade dos sedimentos é vista como uma extensão efetivamente necessária para a proteção dos ambientes aquáticos. A presença de diversos contaminantes nos sedimentos representa um potencial latente de degradação continuada nos ambientes aquáticos, mesmo que a coluna de água e a própria biota não apresentem concentrações acima daquelas estabelecidas pelas legislações vigentes, referentes à qualidade de águas. Desta maneira o estabelecimento de *Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos* (VGQS), tem sido considerado fundamental para a proteção e o gerenciamento dos ecossistemas aquáticos (U.S. EPA. 2000; O'Day *et al.*, 2000; Hassan *et al.*, 1996).

Os sedimentos são formados por partículas sólidas que são carregadas pelos agentes geológicos. Estes agentes são os modificadores da superfície da Terra e entre eles podem ser destacados a água corrente, as geleiras, os ventos e os fluxos gravitacionais. As partículas sólidas incluem fragmentos de minerais e rochas, fragmentos de vegetais e animais, precipitados químicos de soluções aquosas, com ou sem a interferência dos seres vivos (Suguio, 1980).

Os sedimentos são produzidos por uma grande variedade de processos atuantes na superfície do nosso planeta, envolvendo o intemperismo, ou seja, um conjunto de processos que tendem a fragmentar e alterar quimicamente as rochas à superfície, e

igualmente a ação dos organismos vivos. Através do intemperismo os sedimentos são formados, a partir de uma determinada fonte, estando esta freqüentemente em uma porção mais elevada da superfície da Terra. Assim, os agentes geológicos promovem a remoção deste material. Este processo denomina-se erosão. O transporte dos sedimentos das áreas-fonte ocorre até os locais de seu acúmulo, que são denominados bacias sedimentares. Estas, por sua vez, são regiões da superfície do planeta que estão em níveis topograficamente mais baixos, podendo ser fluviais ou marinhas. Por isso, recebem os sedimentos resultantes do intemperismo de rochas ígneas, metamórficas e sedimentares das regiões mais altas (Suguio, 1980).

Nos corpos aquáticos, os sedimentos encontram-se em contato com a parte inferior da coluna de água (Baird, 2002). São formados pela ação da gravidade, onde as partículas em suspensão presentes na coluna de água depositam-se, freqüentemente com velocidade proporcional ao seu tamanho. As partículas maiores depositam rapidamente e apresentam uma menor mobilidade horizontal ao longo do rio, lago ou estuário. As partículas menores, especialmente os colóides, possuem baixa velocidade para deposição e por esta razão podem ser carregadas por longas distâncias, desde o ponto de aporte no corpo de água (Bittencourt, 1978; Gargioni, 1991).

A *Rede Européia de Pesquisa em Sedimento (Sednet)*, define o sedimento como um material formado por partículas sólidas que compreende partículas minerais, compostos orgânicos em diversos estágios de decomposição, fragmentos de rocha, carbonatos e compostos precipitados de ferro, manganês e alumínio, metais e outros elementos associados que são carregadas por agentes geológicos atuando como componente principal de uma matriz suscetível ao transporte através da água, possuindo valor sócio-econômico e ecológico (Sednet, 2007). Além disso, a constante deposição do material particulado no sedimento gera um testemunho, onde as variações ocorridas no corpo de água ficam registradas durante a passagem do tempo (Yu *et al.*, 2001; U.S.EPA, 2000). A literatura apresenta inúmeros estudos envolvendo a datação em sedimentos. Estes estudos são importantes, uma vez que contêm um registro histórico dos níveis naturais bem como do acúmulo de contaminantes nos corpos aquáticos. Desta forma, a geocronologia sedimentar também pode avaliar o impacto antropogênico sobre os sistemas aquáticos (Gomes *et al.*, 2001).

Além da própria complexidade da matriz em questão, podem ser depositados, vários poluentes, incluindo nutrientes, compostos orgânicos tais como os hidrocarbonetos halogenados ou compostos orgânicos persistentes, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e ainda os metais, incluindo o ferro, manganês, chumbo, cádmio, zinco, cobre, níquel, mercúrio e metalóides como arsênio e selênio (U.S. EPA, 2004).

A poluição das águas intensificou-se principalmente após a segunda Guerra Mundial, devido o grande aumento nos processos de urbanização e industrialização. Segundo a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, a CETESB, poluente é “qualquer substância que possa tornar o meio ambiente impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, a fauna, a flora ou prejudicial a segurança, ao uso e gozo da propriedade e as atividades normais da comunidade” (CETESB, apud Grassi, 2001).

Os corpos de água recebem descargas de poluentes como resultado de várias atividades antrópicas, que de alguma forma atingem as águas superficiais e subterrâneas e recebem contaminantes das formas mais diversas. Este aporte dos contaminantes pode ocorrer a partir de fontes pontuais ou difusas (Grassi, 2001).

Uma fonte pontual pode ser definida pelo aporte de efluentes a partir de indústrias e estações de tratamento de esgoto, sumidouros de esgotos domésticos, comuns em comunidades rurais, aterros sanitários, vazamentos de depósitos de produtos químicos ou ainda vazamentos de dutos transportadores de esgotos domésticos ou produtos químicos. Essas fontes podem ser facilmente identificadas, monitoradas e regulamentadas (Sodré e Grassi 2007; Grassi, 2001).

As fontes difusas apresentam características opostas e bastante diferenciadas, quando comparadas com as fontes pontuais. Elas espalham-se por vários locais e por extensas áreas, são particularmente difíceis de serem determinadas, principalmente em função das características intermitentes de seus aportes e também devido à abrangência das extensas áreas. Como exemplos de fontes difusas podem ser citados a drenagem superficial urbana, a drenagem de áreas agrícolas, assim como as deposições atmosféricas seca e úmida (Grassi, 2001).

Dado que os sedimentos são parte integrante do ambiente aquático, propiciando habitat e fonte de alimentação para muitos organismos, a presença de contaminantes afeta toda a biota aquática.

Os contaminantes presentes em sedimentos podem afetar a vida aquática de várias maneiras, destituindo espécies sensíveis e em alguns casos extremos até mesmo todas as espécies. Podem ainda afetar a cadeia alimentar, alterando a competição natural que determina a dinâmica de populações tróficas, ou seja, os organismos que compõem a cadeia alimentar (Chapman *et al.*, 1990).

Nos dias atuais são detectados frequentemente metais no ambiente. Estes metais diferem de outros agentes tóxicos, pois, não são sintetizados nem destruídos pelo homem. Os metais tornaram-se, gradualmente, uma preocupação mundial principalmente como consequência das atividades antrópicas, que geram despejos industriais e urbanos, e que inevitavelmente são lançados em corpos de água (Yu *et al.*, 2001). Para avaliar a

problemática em questão, é necessário conhecer um pouco sobre a abundância e as principais fontes de origem destes metais.

O níquel, por exemplo, é o vigésimo segundo elemento mais abundante em peso na crosta terrestre. Minérios de níquel de importância econômica incluem os sulfetos, geralmente encontram-se misturados com sulfetos de ferro ou cobre, e depósitos aluviais de silicatos e óxidos e hidróxidos. A maior parte do níquel produzido é consumida na fabricação de ligas ferrosas e não-ferrosas. O níquel melhora a resistência do aço e sua capacidade de resistir ao ataque por agentes químicos. O níquel é ainda utilizado em acumuladores de Ni/Fe. Pequenas quantidades de níquel finamente dividido denominado de Ni de Raney são empregadas como catalisador em muitos processos de redução. Entre os exemplos estão à fabricação de hexametilenodiamina, utilizada na produção de resinas termoplásticas, adesivos e intermediários para a produção de hexametileno diisocianato; a obtenção de H_2 a partir de NH_3 ; e a redução de antraquinona a antraquinol na fabricação de H_2O_2 (Lee 1991). O níquel ocorre naturalmente em vários tipos de rochas e pode aportar no meio aquático através dos mecanismos de intemperismo das rochas. O níquel quando atinge o solo é preferencialmente adsorvido pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes na fração argilosa. A maioria dos compostos de níquel é relativamente solúvel em $pH < 6,5$. Entretanto, o metal existe predominantemente na forma insolúvel, como hidróxido de níquel em $pH > 6,7$. A principal fonte de contaminação se dá pelas emissões das atividades de fusão e refino do metal e pela disposição de efluentes contaminados (ATSDR, 1990).

O cobre é moderadamente abundante, sendo o vigésimo quinto elemento mais abundante, em peso, na crosta terrestre. É um elemento essencial para muitas formas de vida, entre elas, para o homem. Tal qual o ferro, cuja absorção é necessária, contribui na formação de glóbulos vermelhos e na manutenção dos vasos sanguíneos, nervos, sistema imunológico e ossos. O cobre é encontrado em algumas enzimas como a citocromo c oxidase, a lisil oxidase e a superóxido dismutase e como elemento central da proteína hemocianina de artrópodes e moluscos, equivalente a hemoglobina humana. Essas enzimas atuam no transporte do oxigênio. Devido a presença de cobre nessas proteínas, o sangue possui coloração azulada (Shils *et al.*, 1994).

O metal é utilizado na indústria elétrica por causa da sua elevada condutividade. Também é usado em tubulações de água. Existe uma grande variedade de ligas diferentes de cobre. Entre essas ligas, o bronze é formado por cobre e 20 a 50% de zinco. Diversos compostos de cobre são utilizados na agricultura. Por exemplo, a denominada mistura de Bordeaux é o hidróxido de cobre obtido a partir da reação entre $CuSO_4$ e $Ca(OH)_2$. O cobre é um importante fungicida contra certos fungos que atacam

as folhas da batata e da videira. Carbonato básico de cobre, acetato de cobre e oxocloreto de cobre também são usados para esse fim (Lee 1991).

A exposição ambiental ao cobre é quase que inevitável. Estima-se que mais de 75 mil toneladas sejam liberadas para a atmosfera anualmente, das quais um quarto decorre de fontes naturais e o restante de fontes antropogênicas. Como o cobre e seus compostos estão presentes na crosta terrestre, sua erosão e lixiviação liberam quantidades significativas do metal, na forma de poeiras, para o ar atmosférico, para o solo, para as águas superficiais e chegando até os sedimentos de fundo pela deposição.

As atividades de mineração e refino são as fontes emissoras de cobre mais importantes. A utilização de resíduos sólidos, como o lixo doméstico e aqueles procedentes da agricultura em processos de compostagem, também são abundantes em espécies metálicas, sendo o lixiviado oriundo de processos rico em metais como o cobre (ATSDR, 1990).

O zinco é o vigésimo quarto elemento mais abundante na crosta terrestre. O zinco é um elemento químico essencial para as pessoas pois, intervém no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos. Atua no funcionamento do sistema imunológico, faz-se necessário na cicatrização de ferimentos, nas percepções do sabor e olfato e na síntese do DNA. O metal é encontrado na insulina, nas proteínas e em diversas enzimas (ATSDR, 2005). Quando processado é utilizado em grandes quantidades no revestimento de ferro, para evitar a corrosão. Esse processo é denominado de galvanização. É muito utilizado na fundição de peças metálicas. Também é usado como eletrodo negativo nas pilhas secas. O ZnO é usado como pigmento branco em tintas (Lee 1991). Quando aporta no ambiente aquático é transportado até o sedimento na fase adsorvida ou precipitada (ATSDR, 2005).

O cádmio é um elemento encontrado de forma natural na crosta terrestre. É um metal macio com um brilho muito semelhante ao da prata, porém dificilmente encontrado na forma elementar. É encontrado na natureza quase sempre junto ao zinco. É obtido como subproduto do refino do zinco, e de outros minérios como de chumbo zinco e cobre chumbo zinco. A galvanoplastia é um dos processos industriais que mais utilizam o cádmio. As exposições ocorrem por inúmeras outras fontes, e entre elas, destaca-se o seu uso: em ligas, varetas para soldagens, baterias Ni/Cd, varetas de reatores, fabricação de tubos para TV, pigmentos, esmaltes e tinturas têxteis, fotografia, litografia e pirotecnia, estabilizante de plásticos, fabricação de semicondutores, células solares, contadores de cintilação, retificadores e lasers (Lee 1991; Oga 1996). O cádmio é um metal que produz efeitos tóxicos nos organismos vivos, mesmo em concentrações muito pequenas. A fonte mais importante de aporte do cádmio para o meio ambiente é através da queima de combustíveis fósseis (como carvão e petróleo) e pela incineração de lixo

doméstico. A emissão de cádmio para o ambiente é mediante a incineração de plásticos e outros materiais que utilizam em seus materiais como pigmento ou estabilizante. Rousseaux e colaboradores (1989) estimaram os teores de metais pesados em diversas frações de resíduos urbanos do Brasil e encontraram valores de cádmio de 7,2 ppm, sendo os plásticos uma das principais fontes, na faixa de 67 a 77% e as pilhas e baterias contribuindo com 45% para a contaminação de cádmio nos lixos brasileiros. Cada bateria contém cerca de 5 g de cádmio, sendo a maior parte volatilizada e emitida para o ambiente. Isso ocorre, quando as baterias inutilizadas são incineradas como um componente do lixo (Baird, 2002). A emissão para a atmosfera também ocorre quando o aço laminado contendo cádmio é reciclado.

O principal minério de chumbo é a galena, PbS . 55 % da produção de chumbo são utilizados na fabricação de baterias e acumuladores, 15% da produção são empregados em blindagens protetoras, tubulações e soldas, 10% são consumidos na fabricação de tintas e pigmentos. Compostos de chumbo também são empregados na indústria do vidro, bem como em vitrificações de cerâmica (Lee 1991).

Embora os processos naturais e antropogênicos sejam responsáveis pela liberação do chumbo no ambiente, a contaminação antropogênica é predominante (ATSDR, 1993). Estima-se que as emissões naturais de chumbo para a atmosfera, provenientes de vulcões e poeiras dispersas pelo vento, sejam de menor importância. O chumbo pode ser depositado nos lagos, rios e oceanos, proveniente da atmosfera ou do escoamento superficial do solo, oriundo de fontes naturais ou antropogênicas. O metal quando aporta na água é adsorvido aos sólidos suspensos e depositando nos sedimentos. Dentre as fontes antropogênicas mais importantes, destacam-se as operações de produção e processamento do metal, além das indústrias de ferro e aço. O escoamento superficial urbano e a deposição atmosférica são fontes indiretas significativas do chumbo encontrado em ambientes aquáticos (Paoliello e Chasin, 2001; ATSDR, 1993).

A presença de metais nos sedimentos pode representar toxicidade aguda ou crônica para os organismos bentônicos. Estudos de campo revelam que estes efeitos podem reduzir ou até mesmo eliminar espécies de importância comercial ou ecológica, como, por exemplo, caranguejos, camarões e peixes, nos corpos de água. Podem, igualmente, afetar toda a cadeia alimentar aquática. Além disso, os poluentes presentes nos sedimentos podem causar riscos à saúde dos seres humanos (U.S. EPA, 1997).

O consumo de peixes representa a rota mais significativa de exposição para os seres humanos, devido à bioacumulação de metais e substâncias orgânicas (U.S. EPA, 1992). A exposição humana a estes poluentes está relacionada a rotas de contaminação

indiretas, onde o poluente é transferido do sedimento para a coluna de água ou ainda aos organismos aquáticos.

Para compreender os processos que ocorrem entre os compartimentos água e sedimento, é necessário o conhecimento sobre os chamados ciclos geoquímicos. Os ciclos geoquímicos referem-se ao estudo da origem, destino e função dos elementos químicos em um dado ecossistema. O conhecimento sobre os ciclos geoquímicos permitem prever tendências a longo prazo que não são susceptíveis em análises rotineiras, além de auxiliar na compreensão dos efeitos nos sistema aquático como um todo. Os principais ciclos biogeoquímicos são: o hidrológico, o do carbono, o do fósforo, o do nitrogênio e o do enxofre. Sendo assim, o estudo dos ciclos geoquímicos de nutrientes se reveste de grande importância, principalmente em ambientes possíveis de degradação ou já degradados.

Um exemplo a ser considerado é o Reservatório do Iraí, um lago artificial localizado na Região Metropolitana de Curitiba, onde desde 2001 ocorre a chamada eutrofização, que é o aumento da quantidade de nutrientes em meio aquático. Esse excesso de nutrientes é devido a presença de elementos como fósforo ou nitrogênio, normalmente causado pela descarga de efluentes agrícolas, urbanos ou industriais em um corpo aquático. O aporte destas espécies em excesso acaba desequilibrando o ciclo biogeoquímico e resulta na proliferação excessiva de algas. Quando estas algas iniciam o processo de decomposição, levam ao aumento do número de microrganismos e à conseqüente deterioração da qualidade do sistema aquático principalmente em lagos, como em reservatórios de abastecimento público (Andreoli *et al.*, 2005).

Jain (2002) estudou uma bacia hidrográfica localizada na Índia e sua maior preocupação foi quanto à presença de nutrientes devido aos processos de eutrofização dessas águas. O Pesquisador ressalta a necessidade da avaliação e quantificação das fontes de contaminantes para o sistema aquático.

Desta maneira o estudo dos nutrientes no sedimento faz-se necessário, pois na maioria dos ecossistemas aquáticos o sedimento é o compartimento que apresenta a maior concentração de nutrientes e contaminantes, funcionando nestes casos como reservatórios para os demais compartimentos. Os sedimentos orgânicos apresentam, na maioria dos casos, maior concentração de nutrientes, quando comparado aos inorgânicos. Frequentemente, as maiores taxas de liberação de nutrientes do sedimento para a coluna de água ocorrem quando a parte inferior do sedimento encontra-se com baixas concentrações de oxigênio. Sob estas condições o meio torna-se, do ponto de vista físico-químico, favorável à solubilização de alguns íons (Esteves, 1988; Mozeto *et al.*, 2001).

Neste contexto, dentre as partículas sólidas constituintes dos sedimentos, destacam-se: as argilas, os hidróxidos e óxidos de ferro, manganês e alumínio. As argilas estão associadas com as frações mais finas e são importantes na interação entre a água e o sedimento. As proporções dos elementos químicos variam conforme o grau de intemperismo do material de formação da argila (Oliveira, 2003).

As frações mais finas apresentam grande área de superfície específica, com alta atividade físico-química, que encerram os processos físico-químicos e biológicos. Esses processos podem tanto favorecer a retenção das espécies importantes para a dinâmica de nutrientes, metais e poluentes orgânicos, quanto para a liberação para a coluna de água (Andreoli *et al.*, 2005).

Os principais processos associados à dinâmica em sedimentos são: adsorção e dessorção; decomposição da matéria orgânica; difusão; saturação de oxigênio, diretamente ligada ao potencial redox (E_H) e ressuspensão por bioturbação, circulação da água e formação de bolhas de gás (Andreoli *et al.*, 2005).

O processo de adsorção é um fenômeno físico-químico que consiste na atração de íons ou compostos na superfície das partículas sólidas do sedimento dotadas de cargas elétricas. Estes processos são predominante associados a partículas coloidais minerais e orgânicas com dimensões em geral inferiores a 1 μm . Segundo Murray e colaboradores (1999), quanto menor o tamanho de uma partícula, maior será a concentração de metal ligado à partícula.

Entre as partículas minerais dotadas desta capacidade destacam-se as argilas silicatadas ($\text{AlO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), transportadas pelos sedimentos minerais erodidos juntamente com óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Estas partículas em geral desenvolvem na superfície cargas negativas que atraem e retêm fracamente vários cátions (Andreoli, *et al.*, 2005).

Além de envolver os colóides minerais, estes processos ocorrem de forma semelhante também nas partículas orgânicas. Estas partículas são constituídas por compostos orgânicos de tamanho e forma complexos, onde as cargas são resultantes principalmente da dissociação de grupos funcionais como carboxilas ($-\text{COOH}$), enóis ($-\text{OH}$) e fenóis (benzeno- OH) (Andreoli, *et al.*, 2005).

As cargas de alguns destes colóides são significativamente dependentes do pH, como é o caso de algumas argilas silicatadas, óxidos e hidróxidos e colóides orgânicos. Quanto mais ácidas as condições do meio, mais fortemente o íon hidrogênio é retido por estas estruturas, dificultando sua substituição por outros cátions. Com a elevação do pH, a ligação hidrogênio é enfraquecida, possibilitando a substituição por outros cátions. Sob condições alcalinas a capacidade adsortiva dos complexos orgânicos excede consideravelmente a da maioria das argilas silicatadas (Andreoli, *et al.*, 2005).

A retenção destes elementos segue uma ordem de preferência em função do raio iônico e da carga elétrica. Predominam no complexo coloidal dos sedimentos a adsorção de cátions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , metais traço Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} e outros). Em condições especiais, principalmente associadas a pH ácido nos sedimentos, estes complexos podem desenvolver cargas positivas e reter fracamente também ânions. Dentre eles cita-se as formas de fosfato, nitrato, sulfato, entre outros (Andreoli, *et al.*, 2005).

A retenção eletrostática realizada nestes colóides pode ser considerada fraca, mantendo os elementos sujeitos a reposição por outros elementos, processo denominado permuta de cátions. Este processo é importante para a manutenção dos elementos adsorvidos em equilíbrio com a sua concentração na água intersticial (AI). AI é a fração líquida que ocupa os espaços formados entre as partículas sólidas do sedimento. Esta fase apresenta grande importância no fluxo de elementos dos sedimentos para a coluna de água. A água intersticial apresenta equilíbrio físico-químico com a fase sólida, mantendo concentrações de elementos significativamente mais elevadas que na coluna de água (Andreoli *et al.*, 2005).

Alguns elementos podem ser retidos mais fortemente pelas argilas silicatadas, entre estes merece destaque o fósforo. A argila dos sedimentos representa um dos principais fatores associados à capacidade de retenção de fósforo nos sedimentos. O fósforo pode ser liberado do sedimento e conduzir ao processo de eutrofização.

O fósforo encontra-se ligado a diferentes frações tais como: na fração inorgânica, ligado aos óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro e manganês; associado ao cálcio e ao material orgânico. O somatório destas fases gera o fósforo total. Nem todas estas frações podem ser liberadas dos sedimentos para a coluna de água. Consequentemente a fração total gera estudos iniciais para a especiação do fósforo (Wang, *et al.*, 2005).

As argilas absorvem o fósforo através de ligações químicas específicas entre os ânions PO_4^{3-} e os elementos ionizados Al^{3+} de suas arestas. Ligações desta magnitude ocorrem também entre o elemento e óxidos de alumínio, hidróxidos de ferro e magnésio, partículas de calcita e apatita, removendo o elemento da AI (Andreoli, *et al.*, 2005).

Com relação a matéria orgânica presente em sedimentos, a decomposição pode ocorrer tanto por processos aeróbios quanto anaeróbios. O processo de decomposição destes materiais pode ocorrer ainda na coluna de água, durante o processo de sedimentação. Estes processos ocorrem de forma mais significativa nas camadas mais profundas da coluna de água, consumindo em parte ou totalmente o oxigênio disponível neste ambiente. Com a degradação da matéria orgânica são liberados novamente para o meio líquido os nutrientes nela presentes, como nitrogênio, fósforo, cátions, e outros. Estes elementos normalmente são liberados em formas solúveis e são rapidamente incorporados à dinâmica físico-química da AI do sedimento (Andreoli, *et al.*, 2005).

A dinâmica de degradação da matéria orgânica influencia a ciclagem dos nutrientes diretamente através da disponibilização de formas prontamente disponíveis destes elementos para a biota do ecossistema, e indiretamente, através do consumo de oxigênio e redução do E_H do meio. Sob condições de baixo E_H , alguns elementos minerais, como o ferro, alumínio e manganês podem precipitar, limitando sua própria disponibilidade. Desta maneira, outros elementos que podem estar fixados no material precipitado são arrastados para o sedimento (Andreoli, *et al.*, 2005).

A matéria orgânica é uma mistura complexa de substâncias orgânicas formada por hidratos de carbono, proteínas e substâncias húmicas. Não existe uma definição clara com respeito à composição química e estrutural presente em águas naturais, pois existem grandes variações com relação à sua composição elementar, massa molar, concentração e tipos de grupos funcionais (Sodré, 2005).

As substâncias húmicas, são formadas durante a transformação bioquímica da matéria orgânica e constituem a maior parte do material orgânico sedimentar.

Os estudos de concentração e caracterização da matéria orgânica em sedimentos fornecem importantes informações a respeito das mudanças naturais, bem como dos processos realizados pela atividade humana refletindo diretamente na origem, tipo e concentração da matéria orgânica nos processos de degradação (Pempkowiak, *et al.*, 2006).

Inúmeros estudos demonstram que a elucidação da estrutura química destas substâncias pode ser investigada por meio de fenômenos de fluorescência (Sodré, 2005). A caracterização da matéria orgânica dissolvida tem sido realizada por vários pesquisadores (Plaza, *et al.*, 2006; Zsolnay, 2003; Peuravuori, *et al.*, 2002; Parlanti *et al.*, 2000 e Ismaili *et al.*, 1998).

Sierra e colaboradores (2001) investigaram a matéria orgânica dissolvida no perfil vertical na AI marinha por espectroscopia de fluorescência molecular. Observaram que a AI fluoresce mais intensamente do que a água superficial. Nas primeiras camadas do sedimento, próximas a interface entre a coluna de água e o sedimento, a intensidade de fluorescência e a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) é menor do que em AI mais profundas. Este fenômeno é observado através dos deslocamentos de comprimento de onda nos espectros.

Na AI os elementos químicos apresentam-se em suas formas mais solúveis. Nestas condições estes elementos podem ser transportados por difusão através da interface água-sedimento. A difusão é um processo físico-químico que ocorre em meios líquidos, onde os elementos migram das regiões de maior concentração, neste caso a AI, para aquelas com menor concentração, a coluna de água (Andreoli, *et al.*, 2005).

Este fluxo, contudo, pode ser interrompido por barreiras dependentes de outros fatores do meio, como saturação de oxigênio na interface água sedimento, *Eh* do meio e pH.

Segundo Marchand e colaboradores (2006), sob condições óxicas, metais como o chumbo, níquel e cobalto podem facilmente serem adsorvidos por óxidos de manganês. Ao contrário, em condições anóxicas, os metais cobalto, cobre, níquel, chumbo e zinco são facilmente removidos por precipitação com sulfetos. Além dos elementos metálicos o *Eh* interfere na dinâmica de outros elementos como o nitrogênio e o enxofre.

Em condições oxidantes, prevalece o processo de nitrificação, ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$) com oxidação de grande parte da amônia formada a partir da decomposição da matéria orgânica, ou seja:



Esta reação é dependente do pH. Em águas naturais o pH entre 6,0 e 9,0 favorece a formação da amônia (Hantush, 2007).

Sob condições anóxicas, prevalecem as formas reduzidas de nitrogênio, principalmente NH_4^+ , resultante da decomposição da matéria orgânica. Nestas condições, as bactérias anaeróbias utilizam o NO_3^- como fonte de oxigênio para seu processo respiratório (Andreoli, *et al.*, 2005).

Desta maneira, segundo Hantush (2007), a amônia gerada nas camadas anaeróbias do sedimento pode difundir para a camada aeróbia, submete-se em parte ao processo de nitrificação para produzir o nitrato, e o restante é liberado para a coluna da água por difusão por intermédio da Al.

Hantush (2007) realizou simulações através de modelos matemáticos para o entendimento de interações dos processos físicos e biogeoquímicos dos fluxos de nitrogênio em sedimentos. As simulações indicam que em camadas superficiais de sedimento o oxigênio participa diretamente nos processos bioquímicos. Em camadas mais profundas este processo é limitado.

De forma semelhante, ocorre com o enxofre, em condições aeróbias apresenta-se na forma de íon SO_4^{2-} , enquanto em condições anaeróbias é observado na forma reduzida (H_2S) ou associado ao ferro e outros metais, formando compostos insolúveis tais como FeS , ZnS entre outros, sendo dificilmente liberado para a coluna de água.

Desta maneira, o estudo da caracterização de uma bacia hidrográfica, bem como seu uso e ocupação, tornam-se fatores importantes para a avaliação da degradação ambiental que este ambiente possa estar sofrendo. Perfis de concentrações de nutrientes

e de metais têm sido extensivamente usados para a determinação de gradientes dessas espécies químicas na interface sedimento-coluna de água (Mozeto *et al.*, 2006).

No Brasil, atualmente, inexistem padrões de qualidade para sedimentos, exceto pela legislação que regulamenta a dragagem e disposição do material dragado. Segundo a CONAMA 344/04, a classificação do material a ser dragado para disposição em terra, deverá ser comparado aos valores orientadores estabelecidos para solos conforme estabelecido pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb), até que sejam estabelecidos os valores orientadores nacionais pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA 344/04).

Além disso, a resolução CONAMA 357/05, que trata da qualidade de águas superficiais, apenas reconhece a importância dos sedimentos quando se avalia a qualidade destas águas.

No Brasil, um trabalho pioneiro denominado QualiSed foi desenvolvido por pesquisadores da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Universidade Estadual de Campinas, (Unicamp) e a CETESB. Os pesquisadores basearam-se em dados químicos e testes de toxicidade e também na teoria do equilíbrio de partição. Este projeto objetivou levantar dados preliminares para a futura derivação de Valores Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS) para metais e compostos orgânicos xenobióticos (Mozeto, 2003). O conjunto de dados levantado por este estudo formou a base para a proposição de um programa de avaliação integrada e hierárquica da qualidade de sedimentos (AIHQs), onde os VGQS em uso no Canadá e EUA são empregados como valores orientadores de determinadas ações (análises físicas, químicas, biológicas e ecotoxicológicas) tomadas nas diferentes etapas do programa denominado de árvore de decisão.

Para exemplificar a magnitude do problema envolvendo sedimentos, segundo a U.S. EPA, aproximadamente 10% de todo sedimento dos EUA está contaminado devido, à presença de inúmeros poluentes. Isto representa 0,91 bilhões de m³ de sedimento, considerando somente uma profundidade de 5 cm, uma vez que esta é a região habitada pela maioria dos organismos bentônicos, sendo a principal região de trocas entre o sedimento e a coluna de água (Alonso e Egydio, 2002; U.S. EPA 1997).

Outro exemplo é o Canadá, na região dos Grandes Lagos, enfrenta um sério problema relacionado à contaminação de sedimentos em áreas portuárias. O órgão de controle ambiental local constatou que o grau de contaminação é tão elevado que tem impossibilitado a manutenção da vida aquática. Para esta região foi estabelecida uma restrição quanto ao consumo de peixes e crustáceos, tendo sido necessária a realização de dragagem de 4 milhões de m³ de sedimento na região mais crítica (Alonso e Egydio, 2002).

Estes exemplos ilustram a magnitude do problema da contaminação de sedimentos, bem como, as conseqüências desta contaminação e representam ainda, uma justificativa relevante para o desenvolvimento de trabalhos que visem o estabelecimento e aplicação de Valores de Qualidade de Sedimentos.

Valores-guia de qualidade de sedimentos (VGQS) têm sido desenvolvidos em várias partes do mundo (Chapman *et al.*, 1998). São ferramentas científicas que devem sintetizar informações a respeito das relações entre concentrações de contaminantes no sedimento e qualquer efeito adverso resultante da exposição a estes contaminantes.

Na literatura encontram-se várias abordagens para a avaliação da qualidade de sedimentos, que podem ser divididas em dois blocos gerais. O bloco dos VGQS, que baseiam-se em dados químicos e testes de toxicidade, também denominados empíricos, e o bloco que envolve a teoria do equilíbrio de partição, denominado de mecanístico. (Chapman *et al.*, 1999; Chapman *et al.*, 1998; Hassan *et al.*, 1996; Di Toro *et al.*, 1990)

MacDonald e colaboradores (2000) criaram os chamados Guias de Qualidade de Sedimento Baseados em Consenso, do inglês “*Consensus-based Sediment Quality Guidelines*”, baseiam-se em um banco de dados utilizado na proteção de organismos bentônicos. Estes dados foram agrupados em duas categorias que se baseiam em um limite inferior e um limite superior de concentração de um determinado contaminante. O limite inferior é chamado TEC (*Threshold Effect Concentration*) e representa um valor abaixo do qual a grande maioria dos sedimentos avaliados não apresentou potencial tóxico. O limite superior, chamado PEC (*Probable Effect Concentration*), refere-se ao valor de concentração acima do qual a grande maioria dos sedimentos avaliados apresentou potencial tóxico. É importante ressaltar que o VGQS baseado em consenso, baseia-se unicamente em resultados de efeitos biológicos (Alden *et al.*, 1992).

A outra aproximação também possui dois valores estabelecidos ERL e ERM, ‘*Effect range-low*’ e ‘*Effect range-median*’ (Long e Morgan, 1991). O ERL é um valor de efeito em baixa escala e representa o 10° percentil dos dados de efeito. É um valor inicial que estando abaixo do ponto de efeito mostra-se improvável de ocorrer. O ERM é um valor de efeito em escala mediana e representa o 50° percentil dos dados de efeito, ou seja, são intervalos de baixo efeito e médio efeito que causa toxicidade ao sistema aquático (Mucha *et al.*, 2003).

A Agência de Fiscalização e Controle Ambiental do Canadá criou os chamados Valores de Qualidade de Sedimentos, “*Sediment Quality Values*”, que utilizam valores de referência que consideram dados de toxicidade e dados de concentração de espécies químicas de efeitos e não-efeitos biológicos em sedimentos (CCME, 2001). A partir destes bancos de dados, foram estabelecidos dois valores limites para definir três faixas de concentração química, aquelas em que são (i) raramente, (ii) ocasionalmente e (iii)

freqüentemente associadas com efeitos biológicos adversos. Os dois valores limites são chamados TEL (*Threshold Effect Level*), ou seja, um nível de efeito limiar e o PEL (*Probable Effect Level*), nível de efeito provável (Chapman *et al.*, 1999).

O Programa de Reconhecimento Geoquímico Nacional da Agência Canadense de Pesquisa Geológica, o *Geological Survey of Canada* (Painter *et al.*, 1994) aplicou para o metal cádmio os valores de TEL e PEL em 97.133 amostras de sedimentos. Observaram que 21% das amostras apresentaram valores abaixo dos valores de TEL e PEL.

Outros dois valores-guias canadenses são LEL (do inglês “*lowest effect level*”) e SEL (do inglês “*severe effect level*”), desenvolvidos pela Província de Ontário, Canadá. Estes VGQS são baseados em níveis de basais de concentração. O conceito de LEL os sedimentos são considerados de limpos a pouco poluídos, e não é esperado efeito adverso para a maioria dos organismos expostos aos sedimentos que haja concentração abaixo de LEL. O conceito de SEL os sedimentos são considerados fortemente poluídos, espera-se efeito adverso para a maioria dos organismos expostos aos sedimentos que possuem concentração acima de SEL (Burton 2002).

Este fato exemplifica uma das limitações do VGQS e aponta para a necessidade de se determinar os valores de *background* isto é, a concentração basal, ou também chamada de referência, para cada sistema em estudo, uma vez que estes variam significativamente dependendo da região geográfica (U.S. EPA, 2000). Os valores de referência são definidos como valores de concentração de metais, ou outros compostos de interesse, em ambiente natural não impactado, e que possua características iguais ou muito similares às do ambiente de estudo, e que, evidentemente, não tenha um histórico de influências antropogênicas (Mozeto *et al.*, 2006).

O que pode ser observado é que a abordagem empírica serve como um levantamento de dados e não permite fazer uma associação entre a causa e o efeito de contaminantes em sedimentos.

Neste contexto, uma das abordagens que permite fazer uma associação entre causa e efeito de contaminantes em sedimentos é a Avaliação e Identificação da Toxicidade, (*Toxicity Identification Evaluation – TIE*). A aplicação dos testes de toxicidade na análise ambiental é bastante abrangente e sua importância aumenta na proporção em que cresce a complexidade das transformações químicas no meio ambiente (Magalhães *et al.*, 2008).

Uma outra abordagem é a denominada teoria do equilíbrio de partição que foi desenvolvida com o objetivo de estabelecer valores únicos de qualidade que possam ser utilizados em qualquer matriz de sedimento. A teoria parte da premissa de que existe um equilíbrio entre a água intersticial e o sedimento e que este equilíbrio reflete a exposição

associada à coluna de água (Di Toro *et al.*, 1991). Desta maneira, utiliza-se a teoria do equilíbrio de partição para obter valores de qualidade em sedimentos que são baseados nos critérios de qualidade de água (CQA) já existentes. Esta teoria foi oficialmente adotada pela Agência de Proteção Ambiental norte-americana, a U.S. EPA (2000).

A teoria tem como base o processo de partição, isto é, a razão entre a concentração de um metal na fase sólida e a concentração do metal na AI, ou seja, na fase dissolvida. Assim, dependendo das características do sedimento, pode-se prever o destino de metais em sistemas aquáticos (Ankley *et al.*, 1991).

Em sistemas aquáticos a biodisponibilidade de metais em sedimentos pode então ser prevista envolvendo a teoria do equilíbrio de partição (Di Toro *et al.*, 1990), que considera duas abordagens: 1) o critério de *fase sólida* ou também denominada *sulfetos volatilizáveis por acidificação* (SVA) nos quais os *metais* são *extraídos simultaneamente* (MES); 2) o critério das *águas intersticiais*.

O princípio fundamental do SVA e MES reside no fato de que os sedimentos que são ricos em sulfetos e apresentam espécies metálicas associadas predominantemente a esta fase, ou seja, na forma de sulfetos metálicos, muito embora devam também ser consideradas outras fases de ligação de metais tais como hidróxidos, carbonatos e a matéria orgânica. (Simpson *et al.*, 2000).

A grande maioria dos sulfetos presentes nos sedimentos está na forma de sulfeto de ferro e manganês (Chapman *et al.*, 1998; Allen *et al.*, 1993; Di Toro *et al.*, 1990; Morse *et al.*, 1987). Estes sulfetos podem ser divididos em três grandes classes: sulfetos fortemente ligado à metais, fracamente ligado à metais, também denominado como lábil e os sulfetos associados a matéria orgânica. Estas classes refletem as técnicas utilizadas para a sua quantificação. O SVA é a fração mais lábil, e está associada aos monossulfetos de ferro (FeS) e de manganês (MnS) mais solúvel. O sulfeto mais resistente é a fase mineral de bissulfeto de ferro (Fe₂S), que não é solúvel na extração ácida a frio usada para medir o SVA (Di Toro *et al.*, 1990).

A presença de sulfeto é dependente das características dos corpos aquáticos, ou seja, é possível encontrar uma interface óxica ou anóxica, isto é, a presença ou não de oxigênio. A maioria dos corpos aquáticos contém oxigênio até o fundo, sofrendo uma transição óxica - anóxica no sedimento. O sedimento óxico apresenta geralmente um E_H positivo. A profundidade desta interface de oxiredução depende em grande parte da contribuição da degradação da matéria orgânica no sedimento (Andréas *et al.*, 2000). O estado de oxidação - redução, ou seja, o E_H do sedimento é considerado um parâmetro importante que afeta a transformação de espécies metálicas (Tingzong *et al.*, 1997). Também tem sido sugerida a correlação entre o E_H e a concentração de sulfetos frente à comunidade bentônica (Parker *et al.*, 2003). Essas correlações são um indicativo da

qualidade de um sedimento. A qualidade de um sedimento com referências ao E_H e aos sulfetos foi definida por (Wildish *et al.*, 1999; Poole *et al.*, 1978; Pearson e Rosenberg, 1978) e estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Interpretação dos Resultados de E_H .

Tipo de avaliação		Grupos			Referências
Microbiológica	normal	óxico	hipoxico	anóxico	Poole <i>et al.</i> , 1978
Macrofauna	normal	transitório	poluído	Extremamente poluído	Pearson e Rosenberg, 1978
Geoquímica	Óxico a	Óxico b	hipóxico	anóxico	Wildish <i>et al.</i> , 1999.
E_h , mV (NHE)	> + 100	0-100	-100 - 0	< - 100	
Conditividade, (μ mol)	< 300	1300 - 300	6000 - 1300	> 6000	

Desta maneira, dependendo do E_H , quando o material sólido suspenso deposita-se no fundo do rio, inicia-se uma série de transformações biogeoquímicas. Essas transformações acontecem durante a diagênese, ou seja, é qualquer mudança química, física ou biológica ocorrida no sedimento.

Geralmente é reconhecido que mecanismos diagenéticos são mediados primeiramente por microrganismos aeróbios nas camadas próximas a interface coluna de água sedimento. Nesta situação, estes microrganismos promovem a metabolização da matéria orgânica. No processo de metabolização ocorre a doação de elétrons para o oxigênio presente nos primeiros milímetros da superfície do sedimento. Entretanto, quando a quantidade de oxigênio dissolvido diminui, principalmente em maiores profundidades, aceptores de elétrons secundários, como, por exemplo, o nitrato, os óxidos de ferro e manganês e sulfato, são consumidos pelos organismos anaeróbios (Billon *et al.*, 2002; Stén *et al.*, 2000). Esta redução bacteriana do sulfato resulta em sulfeto de hidrogênio e outros compostos reduzidos de enxofre (Allen *et al.*, 1993). Nestas condições o ambiente torna-se predominantemente redutor e as interações com espécies como os sulfetos passam a dominar a especiação química de metais.

Desta maneira, Di Toro e colaboradores (1990) estudaram o processo de adsorção de metais através de experimentos de titulação do FeS com adição de cádmio. Estas titulações basearam-se no conhecimento de que os sulfetos metálicos são muito insolúveis e que a adição de um metal através de uma titulação causaria a remobilização do metal previamente ligado ao sulfeto, liberando-o para a solução. Isto irá ocorrer desde que o metal adicionado como titulante apresente um produto de solubilidade mais baixo com o sulfeto, do que aquele pré-existente no meio (Di Toro *et al.*, 1990).

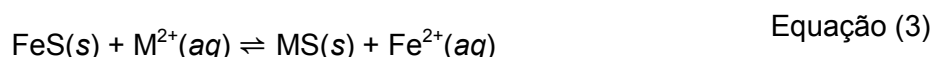
Di Toro e colaboradores (1990) ao adicionarem o metal cádmio, no sedimento marinho, observaram a precipitação de sulfeto de cádmio, conforme reação (2):



Porém, foram realizadas medidas diretas da atividade, $\{\text{S}^{2-}\}$, dos sulfetos na AI, através de um eletrodo específico para sulfeto e não detectaram qualquer sulfeto livre no sedimento. Este foi um resultado histórico no contexto de estudo de sedimentos, pois, um precipitado de sulfeto de cádmio de coloração amarela luminosa foi formado a partir do cádmio que foi acrescentado ao sedimento. A falta de quantidades significativas de sulfeto dissolvido na AI, e a formação evidente de sulfeto de cádmio sólido sugeriram a seguinte possibilidade; a maioria dos sulfetos nos sedimentos está na fase sólida como sulfeto de ferro. O cádmio quando acrescentado ao sedimento, promove uma interação de troca, devido diferenças de solubilidade. Desta maneira, o sulfeto, da fase sulfeto de ferro torna-se disponível para a formação do sulfeto de cádmio. Estes experimentos mostraram que os monossulfetos de ferro, que dominam os sedimentos lacustres e marinhos, são solubilizados quando se adiciona íons Cd^{2+} . Observou-se ainda que ocorre um aumento abrupto da concentração de cádmio em solução quando a razão $[\text{Cd}]$ adicionado/ $[\text{FeS}]$ se aproxima de um (Di Toro *et al.*, 1990).

O experimento pioneiro de Di Toro e colaboradores representa um marco na compreensão da dinâmica e efeitos de metais em sedimentos, uma vez que estes autores elucidaram o papel do sulfeto no controle da solubilidade, e conseqüentemente, da toxicidade de metais neste importante compartimento ambiental (Di Toro, *et al.*, 1990; Chapman *et al.*, 1998).

Comportamento semelhante ao descrito para o cádmio tem sido observado para outros metais de relevância ambiental. Entre estes metais destacam-se o cobre, mercúrio, chumbo, níquel, zinco e prata (Suklee *et al.*, 2000; Allen *et al.*, 1993). De uma maneira geral, as reações entre estes metais e os monossulfetos de ferro podem ser descritas com base na Reação (3):



Enquanto houver sulfetos insolúveis no meio, não se observam concentrações significativas de cobre, cádmio, chumbo, níquel e zinco na fase aquosa porque a solubilidade destes sulfetos metálicos é muito baixa (O'Day *et al.*, 2000). As constantes de produto de solubilidade para alguns dos sulfetos metálicos estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Valores das constantes de produto de solubilidade (KpS) para alguns sulfetos metálicos (Skoog *et al.* 2002; Schenk, 1990; Frankenthal *et al.*, 1963).

<i>Sulfeto metálico</i>	<i>Kps (25 °C)</i>
Sulfeto de ferro	$6,0 \times 10^{-18}$
Sulfeto de níquel	$3,0 \times 10^{-19}$
Sulfeto de zinco	$4,5 \times 10^{-24}$
Sulfeto de chumbo	$7,0 \times 10^{-28}$
Sulfeto de cádmio	$2,0 \times 10^{-28}$
Sulfeto de cobre (II)	$6,0 \times 10^{-36}$
Sulfeto de cobre (I)	$3,0 \times 10^{-48}$

Em função destes aspectos, o conhecimento da presença de sulfetos nos sedimentos constitui-se em informação essencial quando se avalia o comportamento e a toxicidade de espécies metálicas associada a este compartimento (U.S. EPA, 2000). Isto porque inúmeros estudos têm mostrado que não existe relação direta entre toxicidade e concentração total de metais em sedimentos (Yu *et al.*, 2001; Chapman *et al.*, 1998).

Assim, a determinação das concentrações de espécies metálicas em sedimentos tem sido feita de forma simultânea à determinação do SVA. Segundo Suklee e colaboradores (2000) uma previsão mais realista da toxicidade de sedimentos leva em consideração a comparação entre as determinações do MES e SVA, além da concentração de metais na AI.

Baseado nesta relação, Di Toro e colaboradores (1992) propuseram um modelo considerando informações de que o SVA e o MES são capazes de predizer que nenhuma toxicidade é observada no sedimento quando a concentração molar de SVA for maior que a concentração molar do MES.

Desta maneira, a comparação é usualmente realizada levando-se em consideração a diferença entre o somatório das concentrações dos metais e dos sulfetos volatilizáveis em ácido, $\Sigma[\text{MES} - \text{SVA}]$. Quando o resultado desta expressão é menor que zero, a concentração de sulfetos é evidentemente maior que a de metais. Consequentemente, os metais presentes neste sedimento não se encontram biodisponíveis. Nestas condições, o sedimento não apresenta toxicidade relativa à presença de metais. Ao contrário, quando a relação $\Sigma[\text{MES} - \text{SVA}]$ for maior que zero, os metais estarão presentes em excesso, comparativamente aos sulfetos. Frequentemente, estes sedimentos apresentam toxicidade frente à biota aquática (U.S. EPA, 2000; Suklee *et al.*, 2000).

Suklee e colaboradores (2000) estudaram a geoquímica dos metais ligados aos sulfetos e sugerem que a concentração de metal na Al é insignificante quando a concentração de SVA é maior que o MES, pois para esses autores, todo o metal estará ligado ao sulfeto, diminuindo sua biodisponibilidade para o sistema aquático. Estes estudos também sugeriram que a toxicidade para a comunidade bentônica não acontece quando houver SVA suficiente no sistema para haver complexação.

O modelo de relação entre o SVA e o MES, tem sido verificado para cinco metais divalentes, o Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. Vários pesquisadores estudaram o modelo frente à toxicidade para a biota aquática. Berry e colaboradores (1996); Hansen e colaboradores (1996a); Pesch e colaboradores (1995); Casas e Crecelius (1994); Ankley e colaboradores (1993); Carlson e colaboradores (1991); Ankley e colaboradores (1991) e Di Toro e colaboradores (1990) estudaram em curto prazo a toxicidade dos metais frente a alguns organismos. Sibley e colaboradores (1996) e De Witt e colaboradores (1996) da mesma maneira, estudaram a toxicidade dos metais frente a alguns organismos, mas levando em consideração um ciclo de vida completo. Liber e colaboradores (1996) e Hare e colaboradores (1994) verificaram a toxicidade dos metais em estudos de laboratório e no campo. Hansen e colaboradores (1996b) observaram a toxicidade destes metais frente à biota aquática, em estudos que consideravam longos períodos de tempo. O modelo também foi proposto por derivar valores de qualidade de sedimento, para metais (Chapman *et al.*, 1998; Ankley *et al.*, 1996).

Apesar disso, existem discussões sobre as limitações quanto a previsões de toxicidade realizadas com base em medidas de MES e SVA, mesmo quando ocorre um excesso de concentração de SVA em comparação ao MES. Alguns estudos têm apontado algumas observações, onde pode: (i) haver uma superestimativa da biodisponibilidade de metais, se uma quantidade significativa destes estiver presente em outras fases, isto é, aquelas que não compreendem os sulfetos, como por exemplo o carbono orgânico (Burton 2002). O método de extração ácida pode acabar lixiviando os metais provenientes de sulfetos, bem como de outras fases (O'Day *et al.*, 2000); (ii) a alta atividade do íon metálico pode causar toxicidade quando o pH for muito baixo, (iii) variações temporal e espacial e oxidação de SVA e MES podem aumentar significativamente a biodisponibilidade do metal. Um exemplo que pode ser considerado é o trabalho de Wood e colaboradores (1990). Esses autores demonstraram que além do SVA, um fator importante no controle da biodisponibilidade de metais, em sedimentos, é a presença do COD na Al. A elevada capacidade de complexação de metais pelo COD os torna não-biodisponíveis; (iv) o modelo está baseado na relação entre toxicidade e íons metálicos livre. Os ligantes diminuem a disponibilidade dos metais na maioria das circunstâncias pela complexação e redução da atividade do íon livre.

A aplicação do modelo também é complicada por variações da relação MES e SVA no perfil vertical do sedimento. O MES pode mostrar um perfil plano, isto é, nenhuma mudança com a profundidade. Outra situação é apresentar concentrações elevadas próximo da superfície (contaminação recente) onde o perfil de SVA é normalmente elevado no fundo do sedimento. A relação de $\Sigma[\text{MES} - \text{SVA}]$ pode ser conseqüentemente $\ll 0$ em sedimentos de superfície, ou seja, apresenta menores concentrações de SVA e maiores concentrações de MES, enquanto a relação $\Sigma[\text{MES} - \text{SVA}] \gg 0$ pode apresentar maiores concentrações de SVA e menores de MES, nos sedimentos mais profundos (Van Den Berg *et al.*, 1998; Chapman *et al.*, 1998).

Embora a Agência de Proteção Ambiental norte-americana (U.S. EPA) reconheça limitações nesta abordagem, ela a endossou como a melhor estratégia desenvolvida para prever a biodisponibilidade de metais (O'Day *et al.*, 2000). A biodisponibilidade de metais está associada à presença do íon metálico em solução, portanto na fração dissolvida (Sodré *et al.*, 2007).

O SVA é, portanto, obtido operacionalmente por uma extração ácida a frio com HCl 6 mol L⁻¹ ocorrendo a volatilização do SVA na forma de H₂S (Allen *et al.*, 1993). O H₂S é arrastado e em seguida coletado em uma solução alcalina. Variações no preparo da solução alcalina são interessantes devido às características físico-químicas dos sulfetos por serem espécies altamente instáveis, possíveis de sofrer perdas por volatilização ou por oxidação afetando diretamente o sistema de extração e coleta do SVA.

Neste contexto, muitas soluções alcalinas têm sido usadas, principalmente a solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ (Yu *et al.*, 2001; O'Day *et al.*, 2000; Allen *et al.*, 1993). Florence e Farrar e colaboradores (1980) observaram as soluções de enxofre quando armazenadas em frascos fechados, em concentrações de 5×10^{-4} mol L⁻¹ contendo 1 mol L⁻¹ de NaOH, perdiam 15% do enxofre em aproximadamente 40 minutos. Sekerka e Lechner (1977) fizeram as mesmas observações. Notaram a diminuição da concentração de enxofre na solução alcalina com o passar do tempo. Uma concentração inicial de 10^{-2} mol L⁻¹ passava para uma concentração de (10^{-6} mol L⁻¹). De acordo com Florence e colaboradores (1979) a oxidação de enxofre em soluções alcalinas ocorre de forma rápida e quantitativa (Calzada *et al.*, 1999).

Calzada e colaboradores (1999) prepararam uma solução contendo hidróxido de sódio, ácido ascórbico e Na₂(EDTA). Balasubramanian e colaboradores (2000) utilizaram esta mesma solução para a padronização de soluções de Na₂S. Stén e colaboradores (2000) prepararam a solução através de uma mistura alcalina de ácido ascórbico. Di Toro e colaboradores (1990) utilizaram uma solução de nitrato de prata 0,1 mol L⁻¹ onde ocorria a reação com o H₂S formando um precipitado de Ag₂S.

Outros parâmetros importantes no processo de extração e coleta do SVA é a vazão do gás responsável por carrear o H_2S da amostra de sedimento até a solução coletora e o tempo necessário para evolução de todo o H_2S chegar à solução coletora. Esses parâmetros podem variar conforme a configuração do sistema empregado (Allen *et al.*, 1993).

A detecção da espécie sulfeto pode ser realizada por várias metodologias. Essas metodologias podem ser: gravimétrico (Di Toro *et al.*, 1990), colorimétrico (Hare *et al.*, 1994; Huerta-Diaz *et al.*, 1993), cromatográfico (Casas e Crecelius, 1994), potenciométrico empregando eletrodos íon-seletivos (Leonard *et al.*, 1996; Brouwer e Murphy, 1994), detecção por fotoionização (PID) (Cutter e Oatts, 1987), voltametria de redissolução anódica (Scheffer *et al.*, 2007; Von Wandruszka *et al.*, 1993), voltametria de redissolução catódica com varredura linear (Carapuça *et al.*, 2004), cronopotenciometria recíproca oscilatória (Hu *et al.*, 1994), entalpiometria (Kiba *et al.*, 1980) e quimiluminescência (Balasubramanian *et al.*, 2000; Burguera e Townshend, 1980). A escolha da técnica analítica pode depender de vários fatores, inclusive tempo (eficiência), geração de resíduos, custo, reprodutibilidade, e níveis esperados de SVA nas amostras de interesse (Lasorsa e Casas, 1996).

Embora os métodos titulométricos e espectrofotométricos sejam muito utilizados na determinação de sulfetos, o desenvolvimento de eletrodos com diferentes configurações tem ampliado as possibilidades das técnicas potenciométricas (Lasorsa e Casas, 1996; Sookog e Leary, 1992). O baixo consumo de reagentes, a seletividade, a possibilidade de determinações sequenciais ou simultâneas, a facilidade de automação e o baixo custo do equipamento têm sido os fatores que aumentaram a aplicação do método potenciométrico (Lasorsa e Casas, 1996; Frant e Roos, 1977).

Muitos trabalhos descritos na literatura utilizam a potenciometria para a detecção de sulfetos. Atta (1998) e Crombie (1980) utilizaram um eletrodo íon-seletivo para estudar a produção de sulfeto (Atta *et al.*, 1998; Crombie *et al.*, 1980). Grupos de pesquisa relatam a fabricação de diferentes eletrodos íon-seletivo para a detecção de sulfeto. Esses eletrodos foram fabricados para conhecer os ambientes microbianos (Atta *et al.*, 1998; Yu, *et al.*, 1998; Khu *et al.*, 1992; Nelson *et al.*, 1986). Pesquisadores relatam sobre determinações realizadas *in situ*, da atividade do íon sulfeto usando eletrodo íon-seletivo de membrana (Atta *et al.*, 1998; APHA-AWWA-WPCF, 1995).

Neste trabalho, o sensor potenciométrico é baseado em uma membrana sólida de Ag_2S que é utilizada extensamente para a determinação de íons sulfeto. O princípio básico de funcionamento do método é baseado na medida do potencial da célula eletroquímica na ausência de corrente. O método está diretamente associado com o que

ocorre na interface eletrodo-solução. Baseia-se no conceito da dupla-camada elétrica e duplo capacitor, com ênfase na interface eletrodo-solução (Fernandes e Kubota, 2001).

O sensor é do tipo combinado, uma vez que incorpora em uma só peça os eletrodos de medição (face de vidro) e referência (membrana porosa). Dentro da classe dos eletrodos é denominado de eletrodo redox. O sensor redox é formado por um anel de metal nobre, no caso a platina. Atua como um eletrodo indicador no sistema de oxidação – redução. O potencial medido é aquele que se desenvolve entre a superfície da membrana de Ag_2S e a solução.

Da mesma forma que existem diversas técnicas analíticas empregadas para a detecção de sulfetos, existem várias metodologias estabelecidas para a determinação de metais. Hassan e colaboradores (1996) estudaram a quantificação de metais em sedimentos, isto é, MES e os metais presentes na AI pela técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica em Forno de Grafite (EAAFG), (Hassan *et al.*, 1996). Fan e colaboradores (2002) têm utilizado a Espectroscopia de Plasma Indutivamente Acoplado com detecção por massa (ICP-MS) para avaliar as concentrações dos metais Cd, Cu, Pb, Ni e Zn.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar a qualidade dos sedimentos de alguns rios da Região Metropolitana de Curitiba (RMC), em relação à presença dos metais cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco, de maneira a fornecer dados para futuros trabalhos de monitoração de espécies metálicas em sedimentos.

A partir de diversas abordagens e empregando uma série de procedimentos experimentais, este trabalho também buscou fornecer informações sobre as características do sedimento quanto aos metais e a presença de alguns nutrientes de relevância ambiental. Desta forma os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Caracterização dos sedimentos quanto ao estoque químico de espécies metálicas;
- Caracterização da matéria orgânica tanto na fase dissolvida quanto na fase sólida;
- Determinação da distribuição vertical espacial dos metais cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco nestes sedimentos;
- Determinação da partição dos metais entre a coluna de água e as fases constituintes dos sedimentos, especialmente a água intersticial e sulfetos;
- Contribuir, subsidiar e inferir acerca dos possíveis impactos ambientais associados à presença de metais nos compartimentos dos mananciais utilizando a teoria do equilíbrio de partição e comparação com valores-guia pré-estabelecidos;
- Contribuição para o estabelecimento de valores de referência da qualidade de sedimentos para metais, apresentando relatórios aos órgãos competentes, fornecendo dados relativos ao Estado do Paraná e contribuindo para estudos no Brasil.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Coleta e manuseio das amostras

Os locais de coleta das amostras representam pontos estratégicos da RMC. Os corpos de água visitados foram os rios Canguiri, Cercado, Curralinho, Timbú, e Iraí. No Reservatório do Iraí foram realizadas duas campanhas de amostragem em locais distintos. Todos estes ambientes estão localizados a montante da Cidade de Curitiba. Rios a jusante da Cidade de Curitiba também foram visitados. No Rio Iguaçu foi realizada uma amostragem na região de São José dos Pinhais, mais precisamente na estrada para o Zoológico e o outro ponto de coleta foi na divisa com o município de Araucária. O sedimento do Rio Barigui também foi investigado e a região de coleta fica na Cidade Industrial de Curitiba (CIC). Na Figura 1 apresenta-se a localização dos pontos de coleta.

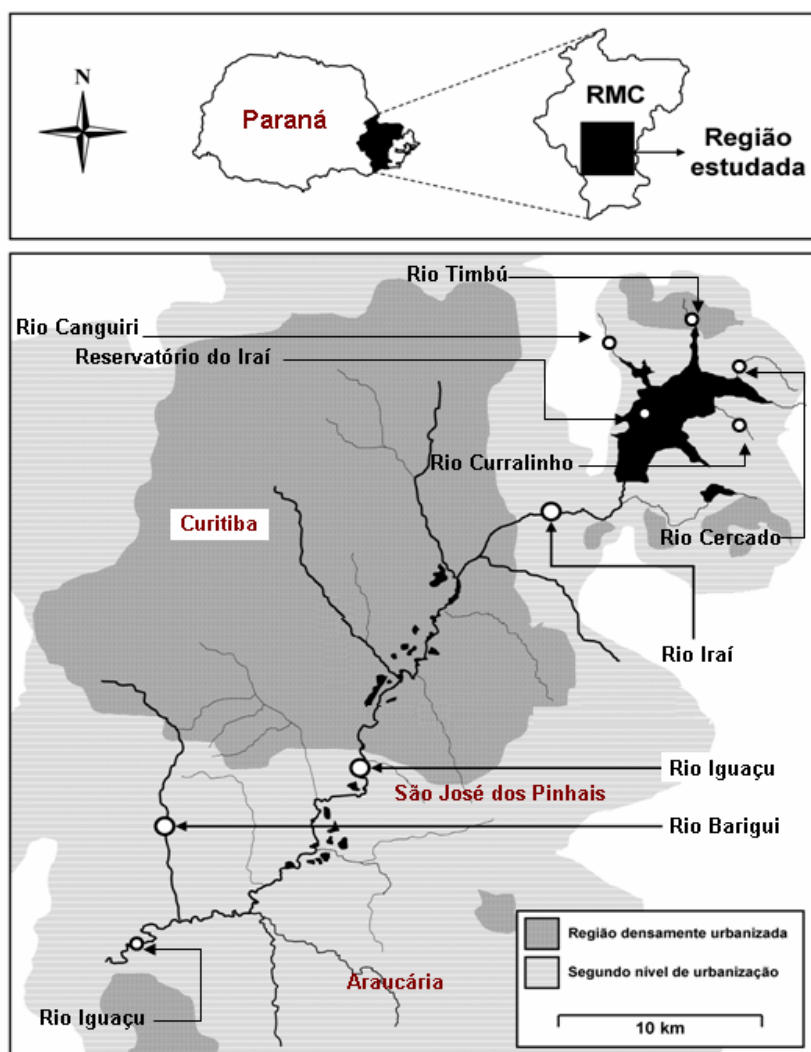


Figura 1: Localização dos pontos de coleta de amostras de sedimento.

O reservatório do Iraí está localizado na região leste e foi formado entre junho de 2000 e março de 2001. É atualmente responsável pelo abastecimento de cerca de 70 % da água servida para a população da RMC. Encontra-se inserido na Bacia Hidrográfica do Rio Iraí, com 113 km², abrangendo parte dos municípios de Piraquara, Pinhais, Quatro Barras, Campina Grande do Sul e Colombo.

Caracterizado por uma pequena vazão afluente de 1,8 m³ s⁻¹, baixa profundidade (3,97 m em média), alto tempo de residência 527,9 dias e grande espelho de água de 14, 69 km². Tal morfometria favorece o processo de eutrofização, muitas vezes, independentemente de um grande aporte de nutrientes provenientes da bacia hidrográfica a montante. Estas características associado ao uso e ocupação da bacia de drenagem de seus afluentes, com atividades urbanas, agrícolas e de mineração (extração de areia), tornam este ambiente extremamente susceptível ao acúmulo de compostos orgânicos e minerais, como nutrientes e metais pesados, na barragem (Andreoli *et al.*, 2003). As Figuras 2 e 3 mostram imagens do Reservatório do Iraí.

A bacia do Iraí é atualmente uma Área de Proteção Ambiental – (APA) através do Decreto Estadual nº 1753 de 06/05/93. A proximidade das Cidades da RMC define um grande potencial de urbanização destes mananciais. A construção do Contorno Leste é um dos principais fatores de pressão nestas áreas, por cortar transversalmente a bacia a montante da barragem (Andreoli *et al.*, 2000).



Figura 2: Reservatório do Iraí no período de cheia. Fonte: Fernandes *et al.*, (2004).



Figura 3: Reservatório do Iraí no período de seca.

Seus principais tributários drenam áreas densamente ocupadas, onde existem atividades industriais e agrícolas, além de áreas ocupadas pela população de maneira irregular, inclusive nas áreas de preservação permanente.

A bacia hidrográfica do Iguaçu é o maior complexo hídrico do estado do Paraná, ocupando uma área de 55024 km². Suas nascentes localizam-se na frente meridional da Serra do Mar, nas proximidades de Curitiba e o rio se estende por 1275 km até sua foz (SUDERHSA, 1997). A população de toda a bacia é estimada em mais de 3,2 milhões de habitantes, sendo que na RMC vivem cerca de 2,1 milhões de habitantes. A região denominada Alto Iguaçu compreende o complexo hídrico situado na RMC. Esta região exibe uma grande concentração populacional e extensas atividades industriais, comerciais e de serviços. Na Bacia do Alto Iguaçu, o Rio Iguaçu, (Figuras 4 e 5), recebe como principais afluentes os rios Iraí, Atuba, Belém, Barigui e Passaúna (SUDERHSA, 1997).

O Rio Iguaçu atravessa a cidade de Curitiba, passa pelo município de São José dos Pinhais e atinge o município de Araucária, (Figura 6). O município de Araucária está localizado a sudoeste da RMC, possui uma população de 94.258 habitantes ocupando 205 hab/km². A região é um grande pólo industrial ocupando uma área de 46.137.500,00 m², estrategicamente localizada em relação ao Mercosul. Na região existem 594 empresas de intensa atividade industrial (Prefeitura do Município de Araucária, 2007).



Figura 4: Rio Iguaçu. Ponto de coleta no município de São José dos Pinhais.



Figura 5: Rio Iguaçu. Ponto de coleta no município de São José dos Pinhais. Detalhes da região.



Figura 6: Rio Iguaçu. Ponto de coleta no município de Araucária.

A bacia do rio Barigüi drena até a sua foz 279 km² em uma extensão de 66 km. As suas nascentes situam-se no município de Almirante Tamandaré e sua foz, no rio Iguaçu, na divisa entre os municípios de Araucária e Curitiba (RA´E GA, 2005). Por ser uma bacia urbana, sofre muitos desequilíbrios ambientais, consequência de uma infra-estrutura de esgotamento sanitário precária, ocupações irregulares nas margens, presença de lixo, de desmatamento, alteração da faixa original do rio (retificação do canal), confinamento do seu leito e impermeabilização do solo devido ao processo de urbanização, entre outras causas. A região de coleta, (Figuras 7 e 8), localiza-se na Cidade Industrial de Curitiba (CIC). A CIC (Figura 9) foi concebida como o motor do desenvolvimento industrial do Município e como uma área urbana provida de todos os serviços necessários (<http://ippucnet.ippuc.org.br>).



Figura 7: Rio Barigui. Ponto de coleta na região da cidade industrial de Curitiba.



Figura 8: Rio Barigui. Ponto de coleta na região da cidade industrial de Curitiba. Presença de lixo nas margens do rio.



Figura 9: Cidade Industrial de Curitiba. A esquerda observa-se o Rio Barigui, ao fundo encontra-se a cidade de Curitiba.

As posições geográficas dos pontos de coleta, bem como alguns parâmetros de campo tais como temperatura da coluna de água e do ambiente, altura da coluna de água, ocorrência de chuvas no período estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3: Identificação dos pontos de coleta de sedimentos e respectivos parâmetros de campo.

Corpo de água	Coordenadas Geográficas ^a	Localização do ponto de amostragem	Temperatura ambiente (°C)	Temperatura água (°C)	Altura coluna de água (m)	Observações
CRC	- 25° 23' 3,6" - 49° 04' 1,6"	margem esquerda, aproximadamente 15 m a jusante da tubulação de drenagem sob a estrada antiga da Graciosa, km 19 – Quatro Barras/PR	10	7	0,5	
CRL	- 25° 23' 45,1" - 49° 03' 17,5"	margem direita, aproximadamente 10 m a jusante da ponte da rodovia Pref. Antonio Alceu Zielonka (sob o portal de Quatro Barras), próximo do contorno Sul da rodovia BR 116 – Quatro Barras/PR	13	9	0,3	atividades agrícolas na região a montante do ponto de coleta.
CNG	- 25° 22' 39,5" - 49° 07' 11,7"	interior do leito, aproximadamente 20 m a jusante da ponte da estrada antiga da Graciosa – Quatro Barras/PR	11	9	0,2	
RSI - 1	- 25° 23' 5,0" - 49° 5' 1,7"	face norte, aproximadamente 1300 m da estrada antiga da Graciosa (acesso pela Fazenda Vale do Iraí) – Quatro Barras/PR	15,3	18,2	0,5	ocorrência de chuvas nas últimas 48, 24 horas precedentes à coleta.
RSI - 2	- 25° 23' 5,0" - 49° 5' 1,7"	face norte, aproximadamente 1300 m da estrada antiga da Graciosa (acesso pela Fazenda Vale do Iraí) – Quatro Barras/PR	dado não disponível	dado não disponível	dado não disponível	
TMB	- 25° 22' 15,9" - 49° 05' 8,4"	margem direita, aproximadamente 5 m a jusante da ponte da estrada antiga da Graciosa – Quatro Barras/PR	16,8	16,4	0,1	ocorrência de chuvas nas últimas 48, 24 horas precedentes à coleta. nível de água acima do leito normal devido ao excesso de chuvas nos dias precedentes à coleta; coleta realizada em banco de sedimento exposto na margem do rio.
IRI	- 25° 26' 39,9" - 49° 08' 34,2"	margem direita, aproximadamente 50 m a jusante da ponte da rodovia João L. Jacomet (PR 415) – Pinhais/PR	17,6	15,3	0,3	
IGP	- 25° 32' 16,5" - 49° 13' 32,5"	margem esquerda, aproximadamente 2000 m a jusante da ponte sobre a Av. Mal Floriano Peixoto, Parque Iguaçu, área do zoológico – São José dos Pinhais/PR	18,4	17,6	0,4	ocorrência de chuvas nas últimas 48, 24 horas precedentes à coleta.
BRG	dados não disponíveis	margem esquerda, aproximadamente 10 m a jusante da ponte da rodovia do Xisto (BR 476) - Araucária/PR	12	7	0,1	ocorrência de chuvas nas últimas 48 horas precedentes à coleta. ocorrência de chuvas nas últimas 48 horas precedentes à coleta
IAR	dados não disponíveis	margem direita, sob a ponte da rodovia do Xisto (BR 476) - Araucária /PR	8	8	0,3	nível de água acima do leito normal devido ao excesso de chuvas nas semanas precedentes à coleta; material coletado em área com solo e pouco sedimento.

^a Posição geográfica (latitude / longitude) de referência segundo o Sistema Cartográfico Nacional: Datum planimétrico horizontal = Córrego Alegre (SAD69). CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

Todas as coletas das amostras, preparos e análises foram conduzidas usando técnicas limpas (Campos *et al.*, 2002). A coleta das amostras foi realizada através do uso de um testemunhador, isto é, um tubo de PVC com cerca de 4,5 cm de diâmetro interno, 2,22 m de altura, sendo que 1,13 m desta altura refere-se ao compartimento de coleta. O testemunhador está mostrado na Figura 10. A coleta foi realizada colocando o testemunhador na posição vertical até a superfície do sedimento, e empurrado, aproximadamente 0,5 m de profundidade.



Figura 10: Testemunhador de PVC construído em nosso laboratório. **a)** Acessórios do testemunhador; **b)** Coleta de sedimento utilizando o testemunhador.

Os coletores de testemunhos são mais apropriados que as dragas, pois permitem um maior controle nas condições de preservação da amostra, principalmente frente à oxidação da mesma. Imediatamente após a coleta, as amostras foram seladas em sacos plásticos e colocadas em uma caixa refrigerada, contendo gelo, mantida na temperatura de 4°C, até a chegada no laboratório.

O material obtido foi dividido em seis subamostras, no laboratório, em ambiente estritamente anaeróbio, sob atmosfera de nitrogênio, para prevenir a oxidação da amostra. O restante foi hermeticamente fechado e congelado a fim de se evitar a oxidação. Na Tabela 4 encontram-se o tamanho do testemunho coletado e também a faixa de divisão das seis subamostras, ou seja, seis frações. Observa-se que as amostras de sedimento foram coletadas em profundidades variadas, devido à dificuldade de obter testemunhos de mesmo tamanho.

Na Figura 11 mostra-se detalhes dos procedimentos empregados em uma coleta. Pode ser observado o cuidado para obter o testemunho de sedimento. A preservação do testemunho é muito importante para determinar a concentração principalmente dos sulfetos e das espécies metálicas em cada fração da amostra de sedimento. Outro detalhe a observar é o cuidado dos pesquisadores quanto a possíveis contaminações, tanto na preservação da amostra, como no cuidado com a

própria saúde, uma vez que em alguns casos os sedimentos são oriundos de ambientes que recebem cargas expressivas de esgoto não tratado.

Tabela 4: Faixa de divisão das sub-amostras (cm).

<i>Amostras</i>	<i>Fração 1</i>	<i>Fração 2</i>	<i>Fração 3</i>	<i>Fração 4</i>	<i>Fração 5</i>	<i>Fração 6</i>	<i>Total (cm)</i>
CRC	0 – 1,5	1,5 - 3	3 - 4,5	4,5 - 6	6 - 7,5	7,5 - 9	9,0
CRL	0 - 3,5	3,5 - 7	7 - 10,5	10,5 - 14	14 - 17,5	17,5 - 21	21,0
CNG	0 - 2,5	2,5 - 5	5 - 7,5	7,5 - 10	10 - 12,5	12,5 - 15	15,0
RSI - 1	0 - 3,5	3,5 - 7	7 - 10,5	10,5 - 14	14 - 17,5	17,5 - 21	21,0
RSI - 2	0 - 4,5	4,5 - 9	9 - 13,5	13,5 - 18	18 - 22,5	22,5 - 27	27,0
TMB	0 - 2,5	2,5 – 5	5 - 7,5	7,5 - 10	10 – 12,5	12,5 - 15	15,0
IRI	0 - 3,5	3,5 - 7	7 - 10,5	10,5 - 14	14 - 17,5	17,5 - 21	21,0
IGP	0 - 2,5	2,5 - 5	5 - 7,5	7,5 - 10	10 - 12,5	12,5 - 15	15,0
BRG	0 - 2,3	2,3 - 4,6	4,6 - 6,9	6,9 - 9,2	9,2 - 11,5	11,5 - 14	14,0
IAR	0 - 2	2 - 4	4 - 6	6 - 8	8 - 10	10 - 12	12,0

CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

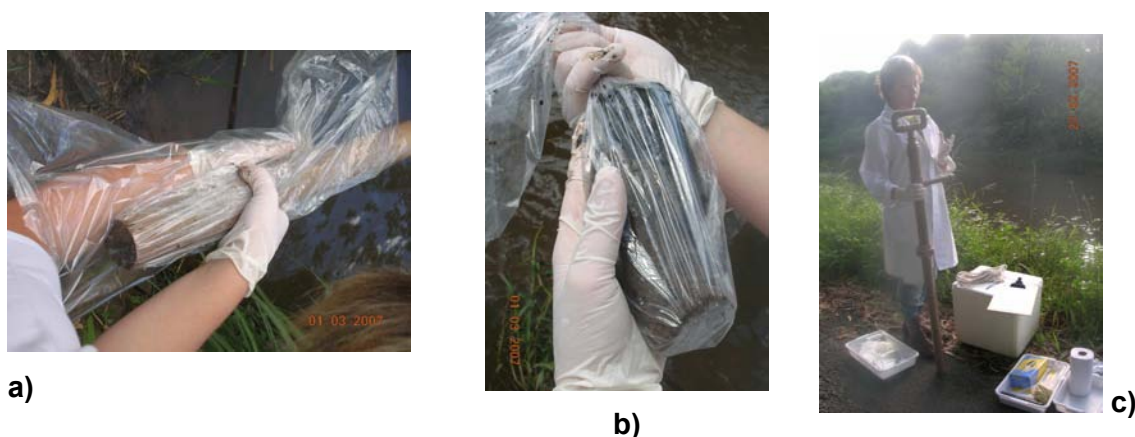


Figura 11: Trabalho de campo. **a)** Obtenção do testemunho de sedimento; **b)** Testemunho de sedimento; **c)** Cuidados no trabalho de campo.

3.2 Reagentes e Soluções

A água deionizada utilizada foi de alta pureza com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ obtida pelo sistema de purificação, Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA).

Todas as soluções foram armazenadas em embalagem de polietileno. As embalagens plásticas e toda a vidraria utilizada foram limpas em um banho de ácido nítrico 10% v/v durante pelo menos 24 horas e enxaguadas com água Milli-Q.

Todos os reagentes foram de grau analítico das marcas Synth, Vetec, Merck e Sigma.

Foi utilizado gás nitrogênio grau 4.6 de pureza 99,996 % (White Martins – Praxair INC) como forma de proporcionar meio inerte durante a abertura das amostras, bem como nas titulações de S^{2-} .

3.3 Procedimentos Experimentais

3.3.1 Potencial redox (E_H) do sedimento

O potencial redox do sedimento foi determinado em laboratório com o auxílio de um eletrodo do tipo redox Analion Ag_2S/S^{2-} , combinado com um eletrodo referência de Ag/AgCl, modelo 00064, conectado a um pH-metro Micronal modelo B474 pH/mV. Os potenciais do eletrodo redox foram constantemente verificados através do uso de uma solução de $K_2Cr_2O_7$ 1000 mg L^{-1} com potencial definido em pH 7,00 à 25°C.

Colocou-se uma quantidade de sedimento na cela eletroquímica; o sistema foi mantido em meio inerte, com gás nitrogênio, e inserido o eletrodo na amostra onde registrou-se o potencial em mV.

3.3.2 pH do sedimento

O pH foi determinado pesando uma massa de 5 g de sedimento previamente seco e peneirado que foi transferido para um becker e adicionado 96,5 mL de água. O recipiente foi fechado e submetido a agitação durante 10 minutos, em seguida foi realizada a leitura de pH.

3.3.3 Sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA)

A solução fixadora, tampão antioxidante alcalino (TAA) de pH 13,6 foi preparada dissolvendo-se 18 g de NaOH, 16,2 g de ácido ascórbico e 72 g salicilato de sódio para 1 L de água Milli-Q (Christensen *et al.*, 1998).

O sulfeto de sódio marca Synth, com pureza maior ou igual a 98 % foi usado na preparação da solução estoque de sulfeto padrão. 2,4018 g de $Na_2S \cdot 9H_2O$ foram dissolvidas em 100 mL de solução TAA. Diluições necessárias do padrão foram realizadas em TAA no dia do experimento.

O ácido clorídrico utilizado para a extração do sulfeto das amostras de sedimento foi purificado através da técnica descrita por Campos e colaboradores (2002) onde a alta pressão de vapor do ácido permite a purificação deste reagente por destilação isotérmica. Após a purificação fez-se a padronização do ácido através da

técnica titulométrica com uma solução de NaOH padronizada com biftalato de potássio.

O sensor potenciométrico utilizado foi o $\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$ conectado a um pH-metro Micronal modelo B474.

Para a verificação da faixa linear de resposta do eletrodo redox de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$ colocou-se 20,00 mL de solução TAA em uma célula eletroquímica e foram feitas adições de solução padrão de sulfeto variando-se a concentração na faixa de 1×10^{-8} a $1,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Durante todo o tempo de trabalho o sistema permaneceu em meio inerte com nitrogênio. Foram determinados o limite prático de detecção (LPD) e o limite inferior de resposta linear (LIRL) (Silva, 2000).

A concentração da solução padrão de sulfeto de sódio foi determinada por titulação potenciométrica. Alíquotas de 10,00 mL de solução de sulfeto de sódio e 10,00 mL de TAA foram transferidas para uma célula eletroquímica onde o eletrodo de $\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$ foi inserido e o sistema foi mantido sob agitação magnética e atmosfera inerte. Uma solução padrão de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentração $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionada em incrementos de 0,2 mL. Uma curva típica de titulação é obtida e o ponto estequiométrico foi determinado pelo cálculo da primeira derivada (Stén *et al.*, 2000; He *et al.*, 2002).

Testes de recuperação foram realizados para verificar a eficiência do sistema analítico de extração e fixação de sulfeto na faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

O sistema de extração, fixação e determinação dos sulfetos é mostrado na Figura 12. O arranjo consiste de um cilindro de gás nitrogênio, e um balão de fundo redondo de 500 mL conectado a um septo e a dois frascos de 200 mL, que contêm a solução de TAA. O balão de fundo redondo contém a amostra de sedimento, de 5 a 10 g. O gás nitrogênio é passado na suspensão contendo a amostra e, posteriormente, em todo o sistema. O ácido clorídrico é introduzido com a utilização de uma seringa previamente conectada ao septo. Os frascos contendo a solução fixadora estão unidos através de tubos de silicone (Allen *et al.*, 1993).

A determinação dos sulfetos foi fundamentada em uma curva de adição de padrão (He *et al.*, 2002). Foram retirados 20,00 mL da solução coletora TAA do primeiro coletor; transferiu-se para a célula eletroquímica e em seguida o eletrodo foi mergulhado na solução, registrando-se o potencial. Este procedimento foi repetido para a amostra contida no segundo coletor, (Figura 12).

Para aperfeiçoar o procedimento experimental do SVA foi realizado um estudo quimiométrico através de um planejamento fatorial de 2^4 experimentos. Os 16 ensaios foram conduzidos aleatoriamente e as variáveis experimentais foram designadas com

o sinal “-” para as variáveis de menor nível e com o sinal “+” para as variáveis de maior nível. As variáveis foram as seguintes: tempo de extração dos sulfetos (30 ou 60 minutos), vazão de gás nitrogênio (40 ou 90 cm³ min⁻¹), temperatura (ambiente ou 0°C) e volume (100 ou 150 mL) da solução TAA.

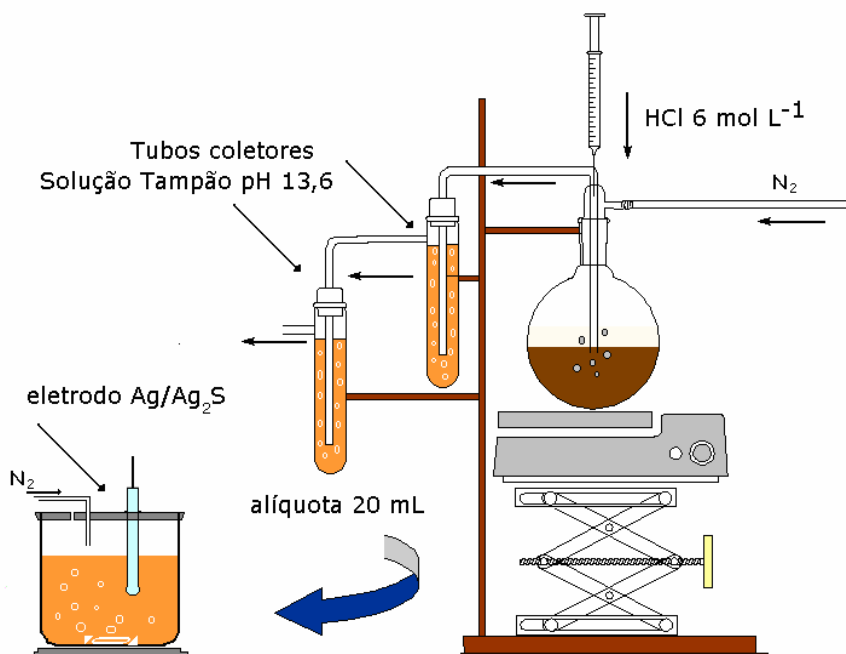


Figura 12: Esquema de extração, fixação e determinação de sulfetos.

3.3.4 Metais extraídos simultaneamente (MES)

As soluções padrão de Cd, Pb, Ni, Zn e Cu utilizadas para a quantificação dos metais por Espectroscopia de Absorção Atômica foram preparadas a partir de uma solução estoque 1000 mg L⁻¹. As concentrações máximas e mínimas utilizadas nos experimentos foram escolhidas de acordo com recomendações do fabricante do aparelho, informadas no caderno “Cookbook”.

Para a determinação dos metais cádmio e chumbo foi utilizado um modificador químico composto por uma mistura de NH₄H₂PO₄ e Mg(NO₃)₂. Um modificador de matriz atua na volatilidade do analito e dos concomitantes, desta forma permite a separação no pré-tratamento térmico. Normalmente, um reagente inorgânico é adicionado na amostra. Este reagente fará com que a volatilidade do interferente aumente para permitir sua separação, ou que o analito seja convertido em uma forma menos volátil. A modificação facilitará a remoção mais efetiva da matriz antes da atomização do analito (Skoog, 2002). Esta solução foi preparada a partir da mistura de duas soluções denominadas A e B. Para preparar a solução A foi necessário pesar 0,02 g (0,2%) de NH₄H₂PO₄ e dissolver em 10 mL de água. A solução B foi preparada

pela dissolução de 0,1 g (1%) de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ em 10 mL de água. A solução de modificador químico foi obtida ao misturar 1,8 mL da solução A e 0,2 mL da solução B.

Para a quantificação dos metais foi utilizado um Espectrômetro de absorção atômica da série AA 6800 Shimadzu, com atomização em forno de grafite GFA 6500 e amostrador automático ASK 6100. Como fonte de radiação foi utilizada lâmpada de cátodo-oco para cada um dos metais estudados. Os comprimentos de onda (nm) empregados foram: cádmio, 228,8; chumbo, 283,3; níquel, 232; zinco, 213,9 e para o cobre, 324,8. As larguras de fenda (nm) foram as seguintes: cádmio, 1,0; chumbo, 1,0; níquel, 0,2; zinco, 0,5 e para o cobre 0,5. Argônio com 99,998 % de pureza foi utilizado como gás inerte de carreamento e proteção do forno de grafite. O sistema de correção de fundo utilizado baseia-se no emprego de uma lâmpada de deutério. As leituras foram realizadas considerando a área do pico de absorbância, sendo feitas em triplicata e descontadas os respectivos sinais referentes aos “controles”.

As concentrações de zinco nos sedimentos foram determinadas em um aparelho de absorção atômica da série AA 6300 Shimadzu com atomização em chama, devido às altas concentrações encontradas. O comprimento de onda utilizado para o zinco foi de 213,9 nm. A largura de fenda foi de 0,2 nm. O corretor de fundo utilizado foi uma lâmpada de D_2 . A mistura gasosa utilizada na chama foi composta por ar-acetileno em uma proporção de 2:8 L min^{-1} . Essas determinações foram realizadas no Departamento de Solos da Universidade Federal do Paraná.

Para uso da espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite e em chama trabalhou-se com as concentrações indicadas pelo fabricante do aparelho e contidas do *Cook Book*, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: Concentrações dos padrões recomendados pelo fabricante para determinação dos metais por absorção atômica com atomização em forno de grafite e em chama.

<i>Metais</i>	<i>Concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) – forno de grafite</i>	<i>Concentrações ($\mu\text{g mL}^{-1}$) – chama</i>
Cd	0,1; 0,3; 0,5	-
Cu	1,0; 3,0; 5,0	-
Pb	4,0; 12; 20	-
Ni	2,0; 6,0; 10	-
Zn	0,2; 0,6; 1,0	0,15; 0,45; 0,9; 1,8

Realizou-se a otimização das temperaturas de pirólise apenas no equipamento de absorção atômica em forno de grafite. A programação é feita a partir de uma sequência envolvendo um mínimo de três etapas de aquecimento: secagem (90 - 120°C), pirólise (350 - 1.000°C) e atomização (1.000 - 3.000°C). Isto permite separar

no tempo os processos de evaporação do solvente, decomposição térmica da matriz e dissociação térmica em átomos livres. Geralmente adiciona-se uma quarta etapa, com temperaturas ainda mais elevadas, para limpeza do tubo de grafite. A programação de temperatura para o equipamento de absorção atômica com atomização em forno de grafite do Departamento de Química da UFPR é formada por sete estágios de temperatura, as três primeiras referem-se a etapa de secagem, na quarta e quinta etapa tem-se a pirólise, a sexta é referente à etapa de combustão e a última representa a temperatura de limpeza do tubo de grafite. Para obtenção da curva de temperatura de pirólise foi utilizado o programa de temperatura que se encontra na Tabela 6.

As temperaturas das etapas 3 a 5 correspondem à etapa das temperaturas de pirólise que foram variadas com incrementos de 100°C com o intuito de avaliar o efeito de diferentes condições de aquecimento sobre o sinal de absorbância de um extrato de sedimento. Neste caso a matriz pode influenciar na medida de absorção atômica. O alinhamento do forno de grafite no caminho óptico foi feito automaticamente pelo equipamento de forma a obter a máxima intensidade de luz transmitida.

Para o estudo de otimização das temperaturas de pirólise preparou-se um extrato de sedimento de 5,9530 g e adicionou-se 20 mL de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. Este sistema foi coberto por um vidro de relógio e deixado sob agitação e aquecimento por duas horas. Após esta etapa recolheu-se o extrato com auxílio de uma pipeta. Filtrou-se este material em uma membrana de acetato de celulose com 0,45 µm de porosidade e retirou-se 10 µL do filtrado e fez-se uma diluição em um balão volumétrico de 10 mL. A curva de temperatura de pirólise foi construída a partir dos valores de absorbância obtidos para cada uma das condições de aquecimento estudadas.

Tabela 6: Programa de aquecimento de temperatura para obtenção da curva de pirólise para cada metal em estudo.

<i>Metal</i>	<i>Temperaturas estudadas (°C)</i>
Cd	300, 400, 450, 500, 550, 600, 700, 750, 800, 900
Pb	400, 500, 600, 650, 700, 750, 800, 900
Ni	700, 800, 900, 1000, 1100
Zn	300, 400, 500, 600, 700, 800, 900
Cu	500, 600, 700, 800, 900, 1000

3.3.5 Fósforo nos sedimentos

As soluções foram preparadas segundo (Murphy e Riley, 1962 e Pettersson *et al.*, 1999). Preparou-se uma solução em concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico para a extração do fósforo do sedimento.

Para preparar a solução reagente de molibdato $0,205 \text{ mol L}^{-1}$ dissolveu-se 2,5338 g de heptamolibdato tretahidratado de amônio em 10 mL de água (A). Em um béquer separado, dissolveu-se 0,0267 g de tartarato hemidratado de antimônio em 10 mL de água (B). Misturou-se A e B com 10 mL de ácido sulfúrico $4,5 \text{ mol L}^{-1}$.

A solução de ácido ascórbico foi preparada dissolvendo 0,2816 g de ácido ascórbico em 10 mL de água gerando uma concentração molar igual a $0,16 \text{ mol L}^{-1}$.

Uma solução $0,80 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido oxálico foi preparada dissolvendo 1,008 g de ácido oxálico dihidratado em 10 mL de água.

O sal de KH_2PO_4 foi seco por 2 h em estufa a 80°C . Em seguida, a solução estoque foi preparada na concentração $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, a partir de uma solução de $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, que foi preparada pesando-se 0,05 g de KH_2PO_4 e dissolvendo-se em 25,00 mL de água Milli-Q.

As amostras de sedimento foram secas a temperatura ambiente e após a etapa de secagem passou-se o material sólido em uma peneira de nylon de 180 μm para homogeneização. Em seguida pesou-se uma quantidade de sedimento e transferiu-se para um cadinho de porcelana previamente tarado; calcinou-se o material por 2 h a 450°C em uma mufla, retirou-se o material e deixou-se esfriar. Após esta etapa o resíduo foi transferido para um erlenmeyer de 50 mL e adicionou-se 10 mL da solução extratora de fósforo, $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; deixou-se sob agitação magnética por 16 horas a temperatura ambiente. Após este período o material foi centrifugado por 15 minutos à 2500 rpm, sendo denominado Extrato de Fósforo Total.

Após a centrifugação retirou-se uma alíquota de 500 μL do extrato e transferiu-se para um tubo de ensaio; neste mesmo tubo adicionou-se 500 μL de $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, completou-se o volume tubo com mais 9,5 mL de água Milli-Q e adicionou-se os reagentes molibdato de amônio (125 μL), ácido oxálico (62,5 μL) e ácido ascórbico (62,5 μL). Esperou-se 10 minutos e realizou-se a medida espectrofotométrica na região de comprimentos de onda de 410 a 900 nm. A curva analítica foi preparada empregando-se concentrações de ortofosfato na faixa de 15,0 a 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A leitura foi realizada em 872,5 nm. O limite de detecção para a técnica foi de 304,6 mg kg^{-1} .

3.3.6 Teor de umidade nas amostras de sedimentos

As determinações do teor de umidade nas amostras dos sedimentos são necessárias para determinar a concentração de SVA e de MES, que precisa ser conhecido a partir do peso seco do sedimento. O procedimento foi realizado por gravimetria. O processo de secagem foi realizado em uma estufa Fanem, modelo A-HT-Orion 515, na temperatura de 100°C. Durante vários dias o material foi levado à pesagem até peso constante. A quantidade de água presente na amostra de sedimento foi determinada através da Equação (4):

$$M_{\text{água}} = M_{\text{SVA}} - \left(\frac{M_{\text{seca}}}{M_{\text{úmida}}} \right) \times M_{\text{SVA}} \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

M seca = massa da amostra de sedimento após secagem.

M úmida = massa da amostra de sedimento úmida.

M SVA = massa da amostra de sedimento úmida, utilizado na medida de SVA (Allen *et al.*, 1993).

3.3.7 Extração da AI

A AI foi extraída através do uso de uma centrífuga Fanem modelo Excelsa Baby II – 206-R. As amostras de sedimento foram abertas em meio inerte e transferidas para tubos de centrífuga. A centrifugação permaneceu por 30 minutos a 3.500 rpm/ 863 g e o sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana 0,45 µm de porosidade. O filtrado foi armazenado e devidamente acondicionado para as medidas de quantificação dos metais, do carbono orgânico dissolvido, da amônia, pH e caracterização por fluorescência molecular. Para a determinação dos metais as amostras de água intersticial foram preservadas com ácido nítrico o suficiente para deixar o pH < 2.

3.3.8 pH na AI

O pH da AI foi obtido através do uso dos eletrodos de vidro e de referência em um aparelho pH-metro Micronal modelo B474 pH/mV.

3.3.9 Amônia na AI

Para a determinação da amônia nas amostras de AI foi preparada uma solução padrão de cloreto de amônio. Para preparar esta solução dissolveu-se 0,025 g de cloreto de amônio em 25,00 mL, resultando em uma concentração 1000 mg L⁻¹. Esta

solução padrão possui 273 mg L⁻¹ de nitrogênio. A solução de hidróxido de sódio 10 mol L⁻¹ utilizada para a determinação de amônia pertence ao kit do eletrodo íon-seletivo (Orion, modelo 95-10), pois segundo o fabricante, esta solução deve necessariamente estar livre de amônia.

Utilizou-se um eletrodo íon seletivo da marca Orion modelo 95-10, sendo preparadas curvas analíticas a partir de uma solução de NH₄Cl nas concentrações de 20; 1.000; 2.000 e 20.000 mg/L.

Para a determinação de amônia nas amostras tomou-se uma alíquota 3,00 mL de água intersticial e adicionou-se 30 µL de uma solução de hidróxido de sódio 10 mol L⁻¹ com auxílio de uma micropipeta. Introduziu-se o eletrodo com o cuidado para que não ocorresse a formação de bolhas de ar no contato entre a membrana e o sensor do eletrodo. O sistema foi cuidadosamente agitado com o auxílio de uma barra magnética até a estabilização da leitura de potencial.

3.3.10 Carbono orgânico dissolvido na AI

Para as medidas de COD na AI preparou-se uma solução 1000 mg L⁻¹ de carbono para a realização da curva de calibração. Para obtenção desta solução pesou-se 2,125 g de biftalato de potássio previamente seco em estufa por 1 hora a 105°C e dilui-se para 1,0 L de água Milli-Q®.

O teor de COD das amostras de AI foi medido em um Analisador Shimadzu modelo TOC-VCPH. O método é baseado na combustão catalítica a alta temperatura (680°C) seguida pela quantificação do CO₂ formado e detectado por infravermelho não-dispersivo. O carbono inorgânico é eliminado por acidificação e pela purga com ar sintético.

3.3.11 Metais na AI

Os metais cádmio, chumbo, níquel, zinco e cobre, foram quantificados por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. O procedimento foi o mesmo realizado para os metais extraídos simultaneamente.

3.3.12 Caracterização da AI por fluorescência molecular

A caracterização das amostras foi realizada nos modos emissão e sincronizado em um Espectrofotômetro de Fluorescência Molecular Hitachi, modelo F4500, equipado com uma lâmpada de xenônio de 150 W como fonte de luz.

Para ambos os modos a amostra foi transferida para uma cubeta de quartzo multifacetada com tampa de teflon (Sigma) com capacidade para 3,5 mL. No modo emissão a leitura foi feita em um comprimento de onda de excitação fixo de 330 nm,

como é padrão para a determinação da matéria orgânica humificada. Este comprimento de onda fixo é aquele no qual a amostra absorve com maior intensidade. Foram registrados os comprimentos de onda e as intensidades das emissões provenientes da relaxação dos componentes das amostras. Nesta modalidade, os dados foram registrados entre 345 e 600 nm.

Uma outra modalidade de fluorescência empregada na caracterização das amostras foi a sincronizada. Esta modalidade é muito útil na obtenção de informações adicionais relativas à composição estrutural da matéria orgânica dissolvida presente nas amostras. A varredura ocorreu entre 250 e 600 nm. Em ambos os modos empregou-se largura de fenda nos monocromadores de 5 nm, com velocidade de varredura fixa em 240 nm min^{-1} e a resolução espectral foi de 0,2 nm (Sodré, 2005).

3.3.13 Caracterização das amostras de sedimento por Espectroscopia Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier no modo refletância difusa foram obtidos no espectrômetro FTIR Bio-Rad, modelo FTS – 3500 GX. As medidas foram realizadas na região de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$. A medida foi realizada com aquisição de 256 acumulações por espectro.

3.3.14 Caracterização das amostras de sedimento por Análise Térmica

As medidas de análise termogravimétrica (TG) foram realizadas em um equipamento Universal V 2.3 C TA Instruments, modelo 2050 do Instituto de Química da UNICAMP. As medidas foram realizadas com taxa de aquecimento de $10^\circ \text{ C. min}^{-1}$, sob atmosfera de argônio e ar com fluxo de 100 mL min^{-1} . Aproximadamente 40 mg de cada amostra foram pesados e analisados na faixa de temperatura entre 20° e 1000° C , usando um cadinho de cerâmica.

3.3.15 Caracterização das amostras de sedimento por Análise Elementar (CHN)

Nas amostras foram determinadas o percentual de carbono, nitrogênio e hidrogênio, através de um analisador elementar Perkin Elmer, series II, modelo Analyzer 2400 do Instituto de Química da UNICAMP. Uma massa de aproximadamente 2,5 mg de sedimento foi utilizada para as medidas. Colunas de combustão à 925° C e redução à 640° C . Um padrão de acetanilida Perkin – Elmer foi utilizado como referência. Contem 71,09% de C; 6,71% de H; 10,36% de N; 11,84% de O e 31,85% de $-\text{COCH}_3$.

3.3.16 Caracterização das amostras de sedimento por fluorescência de raio-X de energia dispersiva

Os espectros de fluorescência de raios-X de energia dispersiva das amostras de sedimento foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo EDX 700 do Instituto de Química da UNICAMP. Os parâmetros de operação do espectrômetro foram: tubo de raios-X de Ródio e tungstênio, tensão de 15 kV para os elementos mais leves (sódio – escândio) e 50 kV para os elementos mais pesados (titânio – urânio); corrente de 100 μ A; colimador de 10 mm; detector de silício - lítio; O tempo de irradiação utilizado foi 400 segundos. Utilizou-se suporte para amostra sólida com filme de poliestireno.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da Matriz Sedimento e Água Intersticial

A caracterização do sedimento apresenta importante papel no entendimento dos ecossistemas aquáticos. Segundo Schultz e Urban (2008) o conhecimento quantitativo sobre os nutrientes e a matéria orgânica no sedimento é estritamente necessário para gerenciar a qualidade do corpo aquático.

Desta maneira, neste trabalho buscou-se levantar alguns parâmetros que pudessem auxiliar no conhecimento desses sedimentos e possivelmente extrapolar para todo o corpo aquático em questão. Na Tabela 7 encontram-se sumarizados alguns parâmetros determinados no laboratório para todas as amostras de sedimento. No sedimento os parâmetros foram: valores de pH, valores de potencial redox (E_H) e a concentração de fósforo na forma de ortofosfato. Para a AI foram determinados o pH, a concentração de amônia e o COD.

A Tabela 7 permite observar que as amostras apresentaram características diferentes. A maioria das amostras de sedimento apresentou valores de pH entre 4,7 e 6,8; valores comuns em áreas continentais. A exceção foi para as amostras de sedimento dos rios Canguiri, Barigui e Iguaçu Araucária, que apresentaram valores acima de 7,2. Os valores de pH, para as amostras de AI, mais baixos, foram encontrados nas amostras dos rios Iraí e Curralinho, ambos tributários do Reservatório do Iraí. Ao contrário, as amostras de AI, com valores de pH mais elevados, são as do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais e do Reservatório do Iraí, correspondente a segunda coleta.

O pH do meio influencia as reações de adsorção, dessorção e complexação, sendo importante na avaliação da biodisponibilidade de metais, particularmente. O pH mais ácido na AI é resultante da dissociação de compostos orgânicos e também de bicarbonatos de caráter ácido, como o ácido carbônico. As reações que envolvem o consumo de H^+ são aquelas que incluem a redução biológica do sulfato e do nitrato, a mineralização da matéria orgânica e a dissolução mineral (Steinmann *et al.*, 1997).

Além do pH, a condição redox, ou seja, o E_H do sedimento acaba influenciando toda a dinâmica do sistema aquático. Em sistemas aquáticos o E_H se torna negativo conforme diminui a concentração de oxigênio. Isso acontece principalmente quando existe intensa atividade biológica, como a decomposição microbiológica, a respiração de organismos bentônicos e a presença de espécies de sulfeto (Esteves *et al.*, 1988).

Segundo Shenyu e colaboradores (2006), que estudaram o efeito do potencial redox frente a solubilidade de metais e nutrientes no Lago Cataouatche, na Louisiana

(EUA), amostras de sedimento foram oxidadas entre -200 e +500 mV e reduzidas entre +500 e -200 mV. Quando a amostra foi oxidada, o pH do sedimento alterou-se de neutro para ácido com valores de 7,1 para 5,7 respectivamente, que corroboram com resultados descritos na literatura (Silvério 2003; Mozeto *et al.*, 2001). Quando a amostra foi reduzida o pH voltou à neutralidade. O processo de oxidação e conseqüente aumento da acidez resultaram na liberação de espécies como o Pb, Ca, Mg, Al e Zn para a solução. A dinâmica do fósforo também foi influenciada nesse processo. Esses autores observaram um aumento na concentração do fosfato posterior à redução do ferro. Esse tipo de efeito também foi observado por Tingzong e colaboradores (1997).

Nesse trabalho, os valores de E_H foram diferentes para cada uma das amostras, devido provavelmente, as características de cada um dos ambientes. Segundo Wildish e colaboradores (1999) um sistema aquático pode ser classificado pelo seu E_H . Desta maneira as amostras estudadas foram classificadas segundo esses autores. As amostras de sedimento dos ambientes Cercado, Curralinho, Reservatório do Iraí - primeira coleta e Iguaçu Araucária foram classificadas como ambientes normais, denominados óxicos. É importante ressaltar que a amostra do Reservatório do Iraí - primeira coleta foi retirada muito próxima da margem do Reservatório, favorecendo a presença do oxigênio. Outro ponto a ser destacado é o E_H de +114,0 mV para a amostra do rio Iguaçu Araucária; este testemunho pode ter sido retirado de uma zona mais óxica, mas isso não significa que em outros pontos deste ambiente, o sedimento, seja considerado anóxico.

As amostras do Reservatório do Iraí - segunda coleta e dos rios Canguiri, Timbú e Iraí apresentaram um E_H negativo, em uma faixa considerada hipóxica, ou seja, apresentaram um E_H entre 0 e -100 mV. Por sua vez, os sedimentos dos rios Iguaçu – São José dos Pinhais e Barigui foram classificados como anóxicos.

Durante anos acreditava-se que os sedimentos atuavam como um mero sumidouro para inúmeros contaminantes oriundos da coluna de água. Entretanto, sabe-se atualmente que os sedimentos também podem se constituir em uma fonte perene de contaminantes para a coluna de água. Sabe-se hoje, por exemplo, que o pH e o E_H influenciam diretamente nas reações de dessorção do fósforo (McDowell *et al.*, 2001; Koski-Vähälä e Hartikainen, 2001). Segundo a literatura, um valor de E_H negativo favorece a liberação do fósforo proveniente do sedimento para a Al, onde o fósforo tende a permanecer na fase solúvel, estando assim em uma forma mais disponível para a coluna de água (Stumm *et al.*, 1996).

Na Tabela 7 encontram-se as concentrações de fósforo nos sedimentos estudados.

Os sedimentos que apresentaram as maiores concentrações de fósforo foram os dos rios Iraí, Curralinho e o Reservatório do Iraí. Estas amostras de sedimento são

aquelas provenientes da APA do Iraí. Concentrações elevadas de fósforo também foram observadas no sedimento do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais e Iguaçu Araucária.

Tabela 7: Dados de caracterização dos ambientes em estudo. pH, E_H TOC e concentração de fósforo total determinados diretamente no sedimento e valores de pH, amônia e COD determinados na água intersticial.

<i>Ambientes</i>	<i>pH*</i>	<i>E_H (mV)</i>	<i>P (mg kg⁻¹)</i>	<i>TOC (%)**</i>	<i>pH</i>	<i>Amônia (mg L⁻¹)</i>	<i>COD (mg L⁻¹)</i>
CRC	4,81	+102,0	< LD	3,99	6,30	1,1±0,3	108±0,7
CRL	5,34	+176,0	1817±17	9,85	5,05	1,1±0,1	343±3,9
CNG	8,02	-72,5	1285±13	1,89	7,30	9,6±0,8	115±0,2
RSI - 1	5,09	+226,1	1426±18	9,30	5,78	2,9±0,1	70±0,1
RSI - 2	6,41	-85,0	1710±26	4,52	7,78	18±1,8	86±0,1
TMB	6,75	-52,7	728±9	4,26	7,07	15±1,8	98±0,4
IRI	4,78	-84,0	3731± 22	14,24	5,00	10±0,2	144±0,1
IGP	6,41	-120,0	1874±18	4,36	5,09	14±0,4	128±0,1
BRG	8,78	-413,0	< LD	2,39	7,82	10±0,1	321±0,2
IAR	7,27	+114,0	1197±21	9,01	7,20	16±0,2	124±0,1

CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

Valores determinados nas amostras de sedimento *.

O carbono orgânico total foi obtido por análise termogravimétrica **.

Limite de detecção para o fósforo foi de 305 mg kg⁻¹.

Avaliando os resultados das amostras provenientes da APA do Iraí, não foi possível comparar os rios com o Reservatório do Iraí, pois a dinâmica do fósforo em rios pode ser diferente da que ocorre em lagos e reservatórios. Uma das diferenças principais está relacionada ao fósforo armazenado nos sedimentos depositados no leito dos corpos hídricos. Nos rios a dessorção do fósforo é facilitada pela ressuspensão dos sedimentos pela turbulência da água (Pelegriani, 2005; Koski-Vähälä e Hartikainen, 2001; McDowell *et al.*, 2001) enquanto nos reservatórios é facilitada pelas condições redox (Pant e Reddy, 2001) e atividade dos organismos bentônicos na interface água-sedimento (Esteves, 1998).

Nos rios, a turbulência provoca aumento nos teores de oxigênio dissolvido na água, favorecendo a interação do fósforo com constituintes tais como as argilas, os óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro e manganês. Além disso, o fósforo pode estar associado ao cálcio e ao material orgânico, o que torna as variações no pH mais importantes do que o potencial redox (Wang *et al.*, 2005; Koski-Vähälä e Hartikainen,

2001). Esses autores observaram que a capacidade máxima de adsorção de fósforo diminui consideravelmente em pH alcalino, o que atribuíram ao aumento da competição dos íons OH^- com o ortofosfato pelos sítios de adsorção dos colóides dos sedimentos, como pelos metais ferro e alumínio.

Já com relação a avaliação das duas amostras do Reservatório do Iraí, essas amostras não podem ser comparadas, pois apresentaram resultados distintos. Isto pode ser explicado com base no fato de que esses sedimentos foram coletados em dois locais diferentes.

Segundo Andreoli e colaboradores (2005), que estudaram a dinâmica do fósforo no Reservatório do Iraí, as formas absorvidas com maior frequência e intensidade pelos produtores primários são os ortofosfatos ou fosfatos reativos (SRP – *soluble reactive phosphorus*) (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-}), que são formas solúveis. Esse fenômeno pode ser explicado devido à presença ou ausência de oxigênio dissolvido no meio. Nas camadas mais próximas a superfície, a coluna de água é mais aerada pela proximidade com a atmosfera, apresentando teores mais elevados de oxigênio disponível. A presença de oxigênio na água torna o meio um ambiente oxidante, em relação às camadas de água mais profundas. Quando a oxigenação é maior, os íons Fe^{3+} frequentemente em solução ou complexados, ocorrem na forma férrica também em maiores profundidades devido ao perfil da coluna de água, aumentando a co-precipitação junto a íons ortofosfatos. Além da precipitação do fósforo na forma de compostos férricos, outros íons como o alumínio e o manganês em pH mais ácido e também os íons cálcio e magnésio em pH mais básico, podem exercer uma influência bastante significativa na precipitação do fósforo.

O corpo aquático apresentando menores taxas de oxigênio, geralmente em regiões mais profundas, torna-se redutor. Em um ambiente redutor, íons e complexos hidratados de ferro ficam sob a forma reduzida Fe^{2+} e neste estado de oxidação, têm pouca afinidade pelos ortofosfatos, permitindo que fiquem solúveis no meio, passíveis de serem absorvidos pelos produtores primários, ou ainda, encontram-se na forma de precipitados na ocorrência dos sulfetos (Andreoli *et al.*, 2005).

Outro fator que deve ser levado em consideração é que o Reservatório é considerado um corpo aquático raso. Segundo Markou e colaboradores (2007) em um corpo aquático raso, o vento pode influenciar na liberação do fósforo do sedimento para a coluna de água. O vento acaba favorecendo o movimento das águas contribuindo assim para a ressuspensão do fósforo do sedimento (Mozeto *et al.*, 2001; Mozeto 2007).

Avaliando os resultados obtidos para os rios Canguiri e Timbú, além do próprio Reservatório do Iraí - segunda coleta, à luz da literatura, acredita-se que estes ambientes contribuam para a fonte de fósforo no reservatório em função dos valores de pH e *Eh*. Essa conclusão tem como base trabalhos realizados no âmbito da agência de controle

ambiental norte-americana, a U.S. EPA (1997), onde foram estudados solos agrícolas provenientes do Estado de Arkansas. Os ensaios foram realizados para determinar a concentração mínima de fósforo lixiviado e foram realizados em amostras de águas de escoamento superficial, visando avaliar se essas águas poderiam contribuir para com o processo de eutrofização. O fenômeno de eutrofização é causado pelo excesso de nutrientes tais como o fósforo e o nitrogênio. Normalmente, a presença desses nutrientes ocorre pela descarga de efluentes agrícolas, urbanos ou industriais no corpo de água, o que leva à proliferação excessiva de algas, que, ao entrarem em decomposição, levam ao aumento do número de microrganismos e à conseqüente deterioração da qualidade do corpo de água (Baldy *et al.*, 2007).

Para ocorrer o processo de eutrofização são necessários de 0,1 a 0,03 mg L⁻¹ de fósforo. Os pesquisadores da US. EPA constataram que a concentração de fósforo necessária para os solos agrícolas seria de 50 mg kg⁻¹. Essa concentração resultou na presença de cerca de 0,50 mg L⁻¹ de fósforo solúvel nas águas de escoamento superficial. A concentração de fósforo solúvel encontrada foi suficiente para incrementar a produção primária do fitoplâncton (Xavier, 2005). Levando estes resultados em consideração e comparando com os valores obtidos nesse trabalho, de 1285 e 728 mg kg⁻¹ para os sedimentos dos rios Canguiri e Timbú, respectivamente, pode-se inferir que estas concentrações podem influenciar no processo já existente de eutrofização do Reservatório do Iraí, apesar de todas as limitações impostas por aspectos de natureza regional. Além do mais, no próprio reservatório a concentração de fósforo encontrada, de 1710 mg kg⁻¹, e o potencial redox redutor observado na segunda amostragem, favorecem a transferência do fósforo presente no sedimento para a fase solúvel, tornando-o disponível para os produtores primários (Hanrahan *et al.*, 2005).

O Rio Curralinho também apresentou alta concentração de fósforo no sedimento, 1817 mg kg⁻¹; porém, o potencial redox positivo não favorece a liberação desta espécie para a Al. Assim sendo, acredita-se que o fósforo permanece associado ao sedimento. No sedimento do Rio Cercado acontece o mesmo, além dos níveis de fósforo encontrados estarem abaixo do limite de detecção, de cerca de 305 mg kg⁻¹.

Para os rios a jusante da cidade de Curitiba as variações no pH são mais importantes do que o potencial redox, devido a maior turbulência das águas (Koski-Vähälä e Hartikainen, 2001). Desta maneira, ambientes como os sedimentos dos rios Barigui e Iguaçu Araucária, que apresentaram valores de pH levemente alcalinos, favorecem a liberação do fósforo do sedimento para a Al. No caso da amostra do rio Iguaçu - São José dos Pinhais, possivelmente, pode liberar o fósforo presente devido ao E_H , pois o pH do sedimento é próximo da neutralidade.

A presença de fósforo nestes ambientes é oriunda do aporte de matéria orgânica presente em esgoto doméstico e também em descargas industriais. Inúmeros trabalhos têm evidenciado a relevância das fontes antropogênicas, tanto pontuais quanto difusas, como contribuintes de fósforo nos corpos de água, especialmente provenientes das atividades agrícolas e do esgoto doméstico (Cordeiro Netto e Dutra Filho, 1981). Outras contribuições de origem não antropogênica, do tipo difusas, podem ocorrer em menor proporção, sendo de difícil controle. Estas fontes incluem os solos, rochas, minerais, águas de drenagem, que muitas vezes acabam exercendo uma ação significativa.

Wang e colaboradores (2007) estudaram o efeito do mecanismo de liberação do fósforo em sedimentos de Lagos Meiliang e Gonghu na cidade de Wuxi na China. Eles avaliaram os níveis de oxigênio e o pH e observaram que o pH tornou-se mais alcalino com o aumento das condições anaeróbias. Nestas condições o pH ficou mais elevado pela desnitrificação realizada por microorganismos e bactérias e concluíram que a atividade biológica é um fator importante no aumento do pH.

A desnitrificação ocorre principalmente nos sedimentos de fundo, pois além das baixas concentrações de oxigênio, há disponibilidade de grande quantidade de matéria orgânica (Esteves *et al.*, 1988). Portanto, além do fósforo, o nitrogênio pode ser liberado para a coluna de água principalmente como íon amônio ou nitrogênio na forma de nitrato.

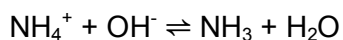
O nitrogênio está presente nos ambientes aquáticos sob várias formas, tais como íons nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), amônia (NH_3), íon amônio (NH_4^+), óxido nitroso (N_2O), nitrogênio molecular (N_2), nitrogênio orgânico dissolvido na forma de peptídeos, purinas, aminas, aminoácidos, etc. (Esteves *et al.*, 1988).

Dentre essas diferentes formas, os nitratos, juntamente com o íon amônio, assumem grande importância nos ecossistemas aquáticos, uma vez que representam as principais fontes de nitrogênio para os produtores primários (Esteves *et al.*, 1988).

Altas concentrações do íon amônio em sedimentos ocorrem principalmente onde nutrientes antropogênicos enriquecem o sedimento, influenciando fortemente a dinâmica do oxigênio dissolvido do meio. Um exemplo dessa influência é a reação de oxidação de 1,0 mg do íon amônio que consome aproximadamente 4,3 mg de oxigênio.

Em solução aquosa, o íon amônio, pode ser facilmente convertido em amônia quando o meio torna-se alcalino, como mostrado na reação 5. Essas duas formas coexistem por serem dependentes do pH, da força iônica e da temperatura no meio. Consequentemente, quando a amônia possui um valor de pK_b de 9,5 e um pH menor que 9,5 a maior parte da amônia em solução está na forma de íon amônio. Quando o pH é superior a 9,5 a forma predominante é a amônia (Burgess *et al.*, 2003). Para um corpo aquático atingir os níveis tóxicos deve ocorrer simultaneamente elevados valores de pH, (>9,0); a temperatura deve ser superior a 26°C e devem ocorrer baixos valores de

potencial redox. Por esse motivo é interessante monitorar a presença da amônia, por ser um indicativo da atividade antropogênica, bem como de processos anaeróbios na interface entre o sedimento e a coluna de água.



Equação (5)

A amônia formada é resultante da decomposição biológica tanto aeróbia como anaeróbia da parte nitrogenada da matéria orgânica, que dependendo da concentração, pode contribuir para o processo de eutrofização, sendo assimilada pelos produtores primários, bem como, pode ser tóxica para os organismos de toda a cadeia trófica (Hantush *et al.*, 2007 e Beutel, 2006). Hantusch e colaboradores (2007) ilustraram o mecanismo de formação e presença de amônia que ocorre no sedimento em função de zonas aeróbicas e anaeróbicas no sedimento.

A camada aeróbica é determinada de acordo com a profundidade da penetração do oxigênio nos sedimentos. Existe uma camada difusa entre a coluna de água e o sedimento. Os constituintes dissolvidos podem atravessar essa camada pelo mecanismo de difusão. O sedimento quando recebe o material particulado, proveniente da matéria orgânica, acaba se decompondo, produzindo espécies como amônia e metano. A amônia gerada na camada anaeróbica difunde-se para a camada aeróbica. Nesse processo ocorre o processo de nitrificação produzindo nitrato. O restante da amônia desloca-se para a coluna de água atravessando a camada difusa do sedimento.

Na Tabela 7 encontram-se as concentrações de amônia presente na AI das amostras de sedimento obtidas desse trabalho.

Esses resultados foram obtidos através de experimentos de adição de padrão. Para cada ponto foi adicionado um volume conhecido de uma solução padrão de concentração inicial de 2000 mg L⁻¹ de NH₄Cl. O valor de concentração foi obtido através do gráfico de concentração *versus* o potencial.

As concentrações de amônia apresentadas neste trabalho apresentaram-se de forma bastante heterogênea. A maior concentração de amônia foi obtida na amostra de sedimento do Reservatório do Iraí para a segunda campanha de amostragem (18 mg L⁻¹) e foi possivelmente favorecida pelos processos de metabolização realizados pelas bactérias anaeróbicas, devido principalmente ao potencial redox, -85 mV, de acordo igualmente com as concentrações de SVA. Os dados de SVA serão discutidos mais adiante nessa tese.

As menores concentrações de amônia surgiram justamente em ambientes que apresentaram um potencial redox positivo no sedimento e pH ligeiramente ácido na água intersticial. A única exceção foi para o sedimento do Rio Iguaçu Araucária, que

apresentou um E_H de +114 mV e a concentração de amônia obtida foi de 16 mg L⁻¹. Nesse local, provavelmente, o rio recebe o aporte desta espécie a partir da região industrializada.

Segundo Lillebo e colaboradores (2007), que quantificaram a amônia na AI de sedimentos, as concentrações na interface sedimento-coluna de água são menores devido a uma zona mais aeróbica. Os valores de concentração nessa região do sedimento foram da ordem de 100 a 300 mg L⁻¹. Em regiões mais profundas esses valores variaram entre 300 e 550 mg L⁻¹. Estes autores também observaram uma variação sazonal, sendo que no verão os níveis de amônia atingiram valores entre 600 e 1000 mg L⁻¹. No mesmo sentido, Mozeto e colaboradores (2001), estudaram o fluxo de nutrientes entre sedimentos e a água intersticial do reservatório de Guarapiranga no Estado de São Paulo e evidenciaram que a concentração de amônia aumentava significativamente com o aumento da profundidade. No mesmo contexto, Thomas e colaboradores (2003) avaliaram o nível de toxicidade de amostras de sedimento, em específico na água intersticial de estuários do Reino Unido. Esses pesquisadores fizeram um levantamento dos possíveis agentes causadores de toxicidade e quantificaram os níveis de amônia. Observaram concentrações variando entre 24 e 544 mg L⁻¹.

Jain e colaboradores (2002) também estudaram os níveis de amônia, bem como os níveis de nitrato em amostras de sedimento e coluna de água do Rio Ganga. Esse ambiente está localizado na Índia e o estudo corresponde ao período de 1999 a 2000. As concentrações de amônia e nitrato variaram de 0,02 à 0,12 mg L⁻¹, 0,30 à 0,50 mg L⁻¹, respectivamente, dependendo da estação do ano. Os resultados obtidos por estes autores mostraram que a concentração de amônia foi geralmente menor quando comparada com as de nitrato. Os resultados foram dependentes do pH e da temperatura das amostras. Os íons NH₄⁺ e NO₃⁻ foram produzidos na bacia hidrográfica através da amonificação e da nitrificação da matéria orgânica.

Pode ser observado em todos os trabalhos aqui relatados que os organismos presentes no sedimento, denominados de bentônicos, têm um papel significativo na reação biológica, pois o nitrogênio pode ser liberado pela excreção ou pela bioturbação causada por estas espécies. Markou e colaboradores (2007) evidenciaram experimentalmente que a atividade de bioturbação aumenta significativamente a difusão do íon amônio nos sedimentos. Bioturbação pode ser definida como a atividade exercida por organismos bentônicos na perfuração e construção de canalitos no sedimento. Nesta atividade, também é contabilizado os processos do tipo respiração, irrigação, excreção. A bioturbação pode alterar as propriedades físicas e químicas do sedimento, assim como o transporte de espécie entre o sedimento e a coluna de água (Ciutat *et al.*, 2007).

Além do estudo dos nutrientes, a matéria orgânica tem um papel significativo no ecossistema aquático. Nesse sentido, a matéria orgânica estabelece efeitos sobre os nutrientes, o ciclo do carbono, os metais traço e outras espécies que podem ser contaminantes e que estão disponíveis no meio (Otero *et al.*, 2007). Para Pempkowiak e colaboradores (2006) o conhecimento da concentração e a caracterização da matéria orgânica em sedimentos fornecem importantes informações a respeito das mudanças naturais, bem como dos processos realizados pelas atividades humanas, refletindo diretamente na origem, tipo e concentração da matéria orgânica e nos processos de degradação.

Considerando a fração dissolvida em um sistema aquático, tem-se a matéria orgânica dissolvida que pode ser definida pelo processo de filtração, sendo diferenciada pelo limite de tamanho do poro da membrana de filtração. Desta maneira, considera-se matéria orgânica particulada aquela que fica retida pela membrana de filtração de tamanho de poro de 0,45 μm e a matéria orgânica dissolvida aquela que passa pela membrana (Zsolnay *et al.*, 2003).

Na fração do COD incluem principalmente proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, resinas e compostos genericamente conhecidos como substâncias húmicas em concentrações que dependem da origem, das condições físicas do meio aquático, da bacia de drenagem e dos organismos decompositores (Wetzel, 1975). Otero e colaboradores (2007) acharam em águas continentais, a concentração de COD é da ordem de 50 a 80 % e para água do mar é em torno de 5 a 30 % (Otero *et al.*, 2007). As substâncias húmicas são agregados moleculares heterogêneos de estrutura complexa e composição elementar variável (Colombo *et al.*, 2007 e Araújo *et al.*, 2005). São consideradas como constituintes principais da matéria orgânica natural de ocorrência em águas naturais, solos e sedimentos por decomposição de restos de plantas e animais pela ação de microrganismos. Tendências atuais apontam as substâncias húmicas como associações supramoleculares de moléculas com massas molares relativamente baixas que se estabilizam por interações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio, chegando a formar micelas (Colombo *et al.*, 2007). Possuem grande número de sítios ionizáveis, especialmente grupos funcionais contendo oxigênio na forma de carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas, que lhes conferem uma apreciável capacidade de formarem complexos estáveis com cátions de metais pesados. Por este motivo, em função dessas propriedades conferem importante interação devido a reatividade e influenciando na mobilidade e transferência entre o sedimento e a coluna de água, de espécies orgânicas e inorgânicas. Desta maneira atuam diretamente sobre a biodisponibilidade de contaminantes, sendo o processo dependente do pH e do ambiente redox (Colombo *et al.*, 2007).

As concentrações do COD na AI, das amostras de sedimento estudadas, foram analisadas e estão registradas na Tabela 7. Observou-se que as maiores concentrações de COD foram aquelas das amostras de sedimento dos rios Curralinho e Barigui, 343 e 321 mg L⁻¹ respectivamente. As menores concentrações foram obtidas para as duas amostras de sedimento do Reservatório do Iraí, 70 e 86 mg L⁻¹ respectivamente. Avaliando as concentrações de COD, principalmente nos rios a jusante da cidade de Curitiba, Iguaçu – São José dos Pinhais 128 mg L⁻¹, Iguaçu Araucária 124 mg L⁻¹ e Barigui 321 mg L⁻¹, podem estar associadas com a descarga de esgoto doméstico a partir da região urbanizada.

Segundo Burdige (2001), que estudou o COD em amostras de AI em sedimentos de mangue, na Baía de Chesapeake nos EUA, concentrações diferentes de COD na AI indicam diferença nos processos físicos e biogeoquímicos nos sedimentos, levando a concentrações e composições distintas da matéria orgânica dissolvida. Os fatores que levaram a essas diferenças de concentração foram a presença ou ausência da macrofauna, bem como as diferenças nas condições redox nos sedimentos, formando uma matéria orgânica com composição e reatividade distinta. Essas evidências observadas por Burdige (2001) foram corroboradas por Marchand e colaboradores (2006); para esses pesquisadores, a presença de altas concentrações de carbono inorgânico e orgânico dissolvidos na AI é uma consequência da alta atividade metabólica desenvolvida nos sedimentos (Bouillon *et al.*, 2007b; Marchand *et al.*, 2006). Além disso, em águas naturais a matéria orgânica dissolvida é originada a partir das inter-relações entre a produção primária, o metabolismo de organismos e a partir de fontes externas, principalmente, contribuições antropogênicas (Stumm e Morgan, 1996).

Nesse contexto, para tentar compreender a origem da matéria orgânica dissolvida nas amostras de AI empregou-se a técnica de Fluorescência Molecular. Esta técnica pode fornecer inúmeras informações qualitativas e quantitativas relativas à composição molecular de substâncias presentes na matéria orgânica dissolvida (Chen *et al.*, 2002). Inúmeros estudos demonstram que a elucidação da estrutura química da matéria orgânica dissolvida pode ser investigada por meio de fenômenos de fluorescência (Sodré *et al.*, 2007). A caracterização da matéria orgânica dissolvida tem sido realizada por vários pesquisadores (Plaza *et al.*, 2006; Zsolnay, 2003; Peuravuori *et al.*, 2002; Parlanti *et al.*, 2000 e Ismaili *et al.*, 1998).

4.1.1 Caracterização da Matéria Orgânica Dissolvida presente na Água Intersticial por Espectroscopia de Fluorescência Molecular

A caracterização da matéria orgânica dissolvida em águas intersticiais marinhas utilizando a espectroscopia de fluorescência é muito bem descrita na literatura (Otero *et al.*, 2007; Akknen *et al.*, 2005; Sierra *et al.*, 2001). Entretanto, poucos estudos são encontrados para amostras de água intersticial provenientes de sedimentos continentais.

A Figura 13 mostra os espectros de emissão de fluorescência para todas as amostras de AI extraídas dos sedimentos. Nessa figura, a intensidade de fluorescência, normalmente expressa em unidades arbitrárias, foi normalizada empregando-se os teores de COD, determinados para cada amostra. Os comprimentos de onda de máxima emissão e os valores de pH das amostras estão sumarizados na Tabela 8.

Analisando os espectros de emissão das amostras observa-se uma banda que ocupa uma extensa região a partir da radiação incidente. Essa região é conhecida como “deslocamento de Stoke”. A média de intensidade máxima nas amostras localiza-se no comprimento de onda em torno de 411,7 nm, o que caracteriza a presença de substâncias húmicas nas amostras. A pequena banda centrada em 373,6 nm apresentada nas amostras pode ser atribuída ao espalhamento Raman. (Peuravuori *et al.*, 2002)

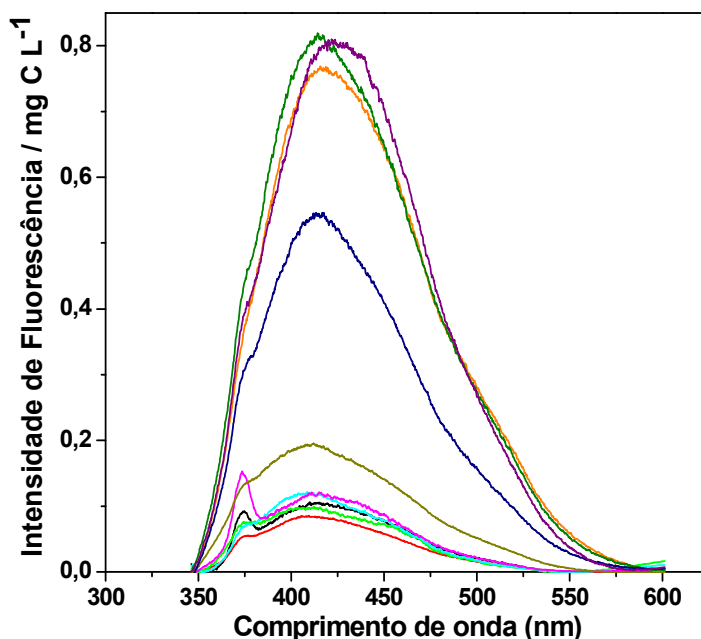


Figura 13: Espectros de emissão de fluorescência molecular obtidos para amostras de AI dos sedimentos. Legenda: — Rio Cercado; — Rio Curralinho, — Rio Canguiri, — Reservatório do Iraí – primeira coleta, — Reservatório do Iraí – segunda coleta, — Rio Timbú, — Rio Iraí, — Rio Iguaçu – São José dos Pinhais, — Rio Barigui, — Rio Iguaçu - Araucária.

Observando-se as intensidades máximas nos espectros nota-se que não existem grandes diferenças quanto à posição dos comprimentos de onda de máxima emissão. Entretanto, essas diferenças podem indicar a humificação relativa das amostras, ou seja, quanto maior for o comprimento de onda de máxima emissão, mais humificada será a amostra. Além disso, sabe-se também que amostras menos humificadas apresentam estrutura mais alifática, enquanto amostras mais humificadas apresentam maior concentração de estruturas aromáticas por unidade de carbono orgânico (Peuravuori *et al.*, 2002). Sabe-se também que as substâncias húmicas são formadas por ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina e são classificadas de acordo com a solubilidade em meio aquoso. O ácido húmico é insolúvel em meio ácido e solúvel em meio alcalino; enquanto o ácido fúlvico, é solúvel em meio alcalino e em meio ácido e a humina, insolúvel em ambos os meios (Eauen *et al.*, 2002). Os ácidos fúlvicos possuem maior solubilidade, pois diferentemente dos ácidos húmicos, possuem uma estrutura molecular menor, contendo um número maior de grupamentos ácidos. Por esta razão, representam a fração predominante em águas naturais (Rauen, 2005).

Tabela 8: Comprimentos de onda de máxima emissão e valores de pH para as amostras de Al.

<i>Ambientes</i>	λ_{em} (nm)	<i>pH</i>
CRC	409,0	6,30
CRL	406,0	5,05
CNG	413,4	7,30
RSI - 1	403,8	5,78
RSI - 2	423,6	7,78
TMB	414,2	7,07
IRI	410,0	5,00
IGP	406,0	5,09
BRG	412,4	7,82
IAR	418,6	7,20

Legenda: CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

Portanto, baseando-se nas considerações dos autores supra mencionados e avaliando os espectros de emissão das amostras, bem como os máximos de emissão em conjunto com os valores de pH descritos na Tabela 8, pode-se observar para os rios que fazem parte da APA do Iraí, que a amostra que apresentou-se mais humificada foi a

Reservatório do Iraí – segunda coleta, seguida pelas amostras dos rios Timbú, Canguiri, Cercado e Curralinho.

Diferenças observadas entre as duas amostras do Reservatório do Iraí devem-se ao fato de que foram coletadas em épocas e locais distintos. A amostra do Reservatório do Iraí – primeira coleta apresentou uma matéria orgânica dissolvida menos humificada. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que, naquele período, o reservatório estava completamente cheio devido a ocorrência de chuvas. Assim, provavelmente a maior parte da matéria orgânica encontra-se na coluna de água (Sodré e Grassi, 2007). Por outro lado, a amostra do Reservatório do Iraí – segunda coleta apresentou uma matéria orgânica mais humificada. Nesse período houve uma longa estiagem e toda a matéria orgânica proveniente da coluna de água pode ter se depositado no sedimento e assim favorecido a interação entre as fases particulada e líquida. Esses aspectos podem ser confirmados pela avaliação da matéria orgânica particulada no sedimento. Foi evidenciado pela análise termogravimétrica que o sedimento do Reservatório do Iraí – segunda coleta possui somente 4,5 % de matéria orgânica no sedimento. Esse resultado indica que a matéria orgânica presente na AI pode ser proveniente da deposição desse material somente na interface entre o sedimento e a coluna de água.

A jusante da cidade de Curitiba as amostras dos rios Barigui e Iguaçu – São José dos Pinhais, apresentaram uma matéria orgânica dissolvida de caráter mais alifático. Isto significa que esta matéria orgânica tem um menor grau de humificação, sendo mais jovem, quando comparada às demais. Uma matéria orgânica dissolvida de caráter mais jovem pode ser decorrente da presença de esgoto. As diferentes intensidades máximas de fluorescência nas amostras sugerem diferenças quanto à quantidade de substituintes doadores de elétrons e podem ser um indicativo de que a matéria orgânica dissolvida da água intersticial possua origens distintas.

Com base no pH das amostras de AI, nota-se que aquelas amostras que apresentaram um pH mais ácido, ou seja, Rio Curralinho, Reservatório do Iraí – primeira coleta, Rio Iraí e Rio Iguaçu – São José dos Pinhais apresentaram o máximo de emissão em menores comprimentos de onda indicando a presença de uma matéria orgânica dissolvida com características mais alifáticas. Segundo a literatura essas estruturas são típicas de ácidos fúlvicos (Rauen, 2005).

Uma outra modalidade de fluorescência empregada na caracterização das amostras é a modalidade sincronizada. Esta modalidade é muito útil no sentido de que possibilita a obtenção de informações adicionais relativas à composição estrutural da matéria orgânica dissolvida presente nas amostras, informações que não se pode obter pelo modo emissão. Aqui, os comprimentos de onda de excitação e de emissão são simultaneamente monitorados com um intervalo constante entre eles, onde $\Delta\lambda = \lambda_{\text{emissão}} -$

$\lambda_{\text{excitação}}$. Empregando-se esse $\Delta\lambda$ em amostras contendo uma grande variedade de compostos orgânicos, como no caso das substâncias húmicas, as chances de ocorrência de sobreposição de picos aumentam, provocando distorções no sinal de fluorescência. Entretanto, a resolução de um espectro de fluorescência sincronizada pode ser comprimida ou expandida simplesmente diminuindo ou aumentando o valor de $\Delta\lambda$ (Vo-Dinh, 1978). Sabe-se que a diminuição do intervalo entre os comprimentos de onda de excitação e emissão reduz drasticamente a sobreposição de sinais. Lloyd (1971b) sugeriu um valor de $\Delta\lambda$ entre 20 e 30 nm para detecção de compostos aromáticos condensados. Porém, foi provado que um intervalo de 18 nm permite uma melhora da resolução do sinal de fluorescência sincronizada para a detecção de substâncias húmicas em diferentes soluções (Peuravuori *et al.*, 2002).

A Figura 14 mostra os espectros de fluorescência sincronizada para todas as amostras de AI. Todos os espectros presentes nesta figura apresentam bandas localizadas em diferentes regiões espectrais, que podem ser atribuídas a diferentes espécies orgânicas da matéria orgânica dissolvida e estão indicadas pelas letras de A à F (Peuravuori *et al.*, 2002). A Figura 15 mostra os mesmos espectros da Figura 14. Regiões do espectro foram separadas para melhor visualização das bandas de menor intensidade de fluorescência. O perfil dos espectros obtidos neste trabalho foi muito similar aos espectros obtidos por Otero e colaboradores (2007), embora as amostras de AI estudadas por esses autores, foram provenientes de sedimento de mangue.

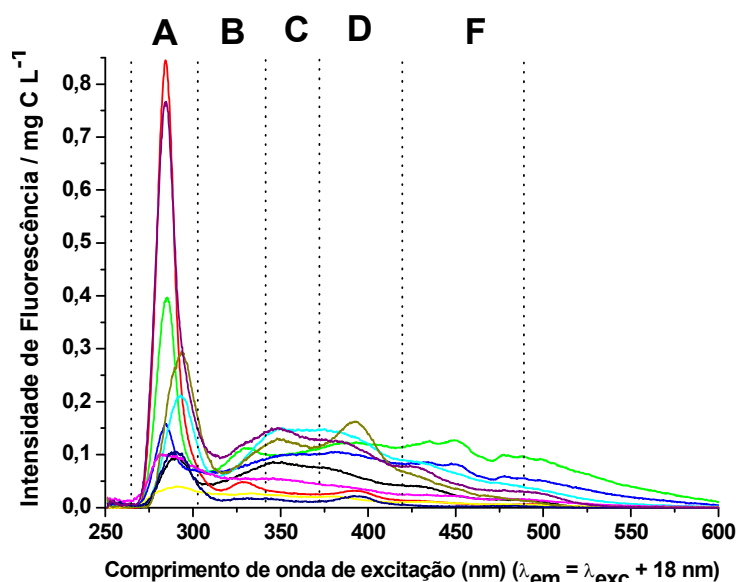


Figura 14: Espectros de fluorescência sincronizada obtidos para amostras de AI de todos os rios. — Rio Cercado; — Rio Curralinho, — Rio Canguiri, — Reservatório do Iraí – primeira coleta, — Reservatório do Iraí – segunda coleta, — Rio Timbú, — Rio Iraí, — Rio Iguaçu – São José dos Pinhais, — Rio Barigui, — Rio Iguaçu - Araucária. Letras: A, B, C, D, F indicam atribuição das bandas.

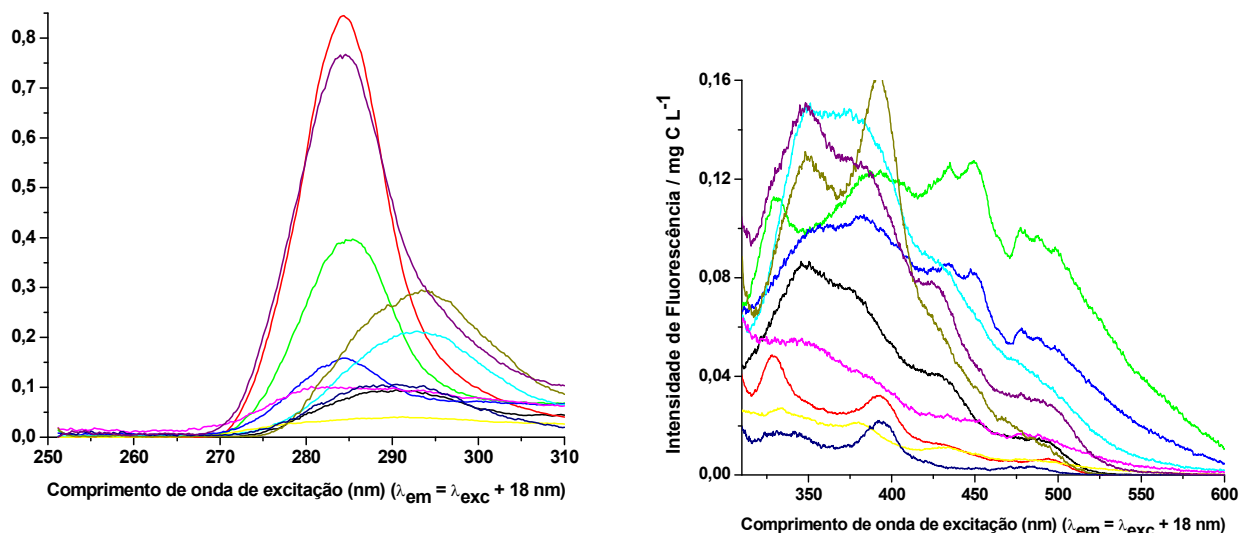


Figura 15: Detalhes dos espectros de fluorescência sincronizada obtidos para amostras de Al de todos os rios. — Rio Cercado; — Rio Curralinho, — Rio Canguiri, — Reservatório do Iraí – primeira coleta, — Reservatório do Iraí – segunda coleta, — Rio Timbú, — Rio Iraí, — Rio Iguaçu – São José dos Pinhais, — Rio Barigui, — Rio Iguaçu - Araucária.

Na Tabela 9, encontram-se as bandas de fluorescência molecular para todas as amostras de Al. As intensidades de fluorescência estão separadas por faixa espectral e foram classificadas por letras. A região A foi atribuída à presença de aminoácidos aromáticos e alguns ácidos voláteis que apresentam estrutura alifática altamente conjugada. A faixa espectral B foi atribuída à presença de estruturas condensadas de pequeno tamanho como, por exemplo, o naftaleno e seus derivados. Para as regiões C, D e F, quanto maior o comprimento de onda, maior serão as estruturas condensadas. Desta maneira a região F foi atribuída à presença de estruturas formadas por cerca de sete anéis conjugados, sendo que as estruturas tipo lignina costumam fluorescer nessa região. As atribuições de bandas descritas nesse trabalho tiveram como base o trabalho desenvolvido por Peuravuori e colaboradores (2002). Estes autores avaliaram o comportamento de diferentes frações orgânicas aquáticas empregando fluorescência sincronizada e evidenciaram a presença de bandas de diferentes estruturas orgânicas em várias regiões espectrais.

Pode ser observado que alguns dos espectros aqui apresentados mostraram bandas em maiores comprimentos de onda, como descrito na Tabela 9 sendo correspondentes as faixas E: 420-438 nm e G: 487-510 nm. Amostras que apresentaram bandas nessa região possuem compostos aromáticos com elevado grau de condensação. As faixas E e G não foram caracterizadas por Peuravuori e colaboradores (2002).

Sierra e colaboradores (2001) investigaram a matéria orgânica dissolvida no perfil vertical na Al marinha por espectroscopia de fluorescência molecular. Observaram que a amostra de Al floresceu mais intensamente do que aquela proveniente da coluna de água. Nas primeiras camadas do sedimento, próximas a interface entre o sedimento e a

coluna de água, a intensidade de fluorescência e a concentração de COD foram menores do que nas águas intersticiais mais profundas. Esses autores notaram que o aumento na intensidade de fluorescência e da concentração de COD indicava que a matéria orgânica dissolvida fluorescente estava sendo produzida em um ambiente com características hipóxico/anóxico. Sob condições anóxicas os espectros apresentavam um deslocamento das bandas para menores comprimentos de onda. Senesi e colaboradores (1990), bem como, Rashid e colaboradores (1985) concluíram que, sob condições anóxicas, a matéria orgânica dissolvida apresentou estruturas pouco condensadas, ou redução das ligações conjugadas, ou a eliminação de grupos funcionais do esqueleto orgânico, tais como: a carbonila, a carboxila, a hidroxila e as aminas (Senesi *et al.*, 1990; Rashid *et al.*, 1985).

Tabela 9: Bandas dos espectros de fluorescência molecular no modo sincronizado das amostras de AI.

<i>Ambientes</i>	<i>Faixas Espectrais</i>						
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
CRC	282,4f		346,0f			452,6; 479,6f	
CRL	291,2ff			380,0f	433,8f		
CNG	290,4f		345,6m	374,8m	424,0m		
RSI - 1	290,4f		340,8f	391,8m		482,4ff	
RSI - 2	292,2m		346,8m	391,2F		448,8; 469,0f	
TMB	284,6F		348,2F	385,2m	425,4m	486,0ff	
IRI	284,2f		349,8m	383,2m	434,4m	447,4; 478,0F	487,7; 498,0F
IGP	285,4m	332,0f		393,1m	435,0F	449,0; 465,4; 477,6F	488,0; 498,2F
BRG	284,6F	329,6f			432,6f		494,2ff
IAR	292,8m		351,2F	374,4; 390,2F		471,6ff	

intensidade das bandas: ff muito fraca; f fraca; m média; F forte. CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

Baseado no estudo de Sierra e colaboradores (2001) buscou-se, nesse trabalho, relacionar o deslocamento das bandas nos espectros de fluorescência da Figura 14 com o pH e o *Eh*. A relação pré-estabelecida, segundo esses autores, foi difícil de verificar neste trabalho, devido, principalmente a dificuldade em se comparar ambientes de

origens distintas. Nesse sentido, para uma avaliação mais aprofundada seria interessante comparar resultados de um mesmo ponto de coleta, pois à luz da literatura, foi bastante interessante verificar mudanças dos espectros de fluorescência conforme aumenta a profundidade de coleta da AI. Em ambientes mais óxicos a matéria orgânica dissolvida apresentou um espectro bem mais complexo quando comparada a um ambiente estritamente anaeróbio. Portanto, quanto maior a concentração de COD, o ambiente apresentou-se com características mais anóxicas e os espectros de fluorescência apresentaram bandas em menores comprimentos de onda (Sierra *et al.*, 2001).

Para as amostras de AI desse trabalho observa-se que na região A os rios Timbú, Barigui, Iguaçu - São José dos Pinhais e Reservatório do Iraí - segunda coleta, apresentaram bandas com boa intensidade de fluorescência e bem definidas. Portanto, pode-se afirmar que nestas amostras existe uma maior quantidade de aminoácidos e ácidos mais voláteis, sendo estruturas mais alifáticas. Bandas nesta região são favorecidas por um ambiente de caráter mais redutor. As amostras dos rios Cercado, Curralinho, Canguiri, Iraí e Reservatório – primeira coleta, apresentaram bandas de fraca intensidade, caracterizando baixa concentração de estruturas alifáticas.

Para a região B, notou-se uma banda de fraca intensidade unicamente nas amostras dos rios Iguaçu – São José dos Pinhais e Barigui, caracterizando a presença de naftaleno e derivados. Para a região C observou-se que somente as amostras dos rios Iguaçu – São José dos Pinhais e Barigui não apresentaram essa banda; as outras amostras apresentaram a banda da região C, mas com grandes variações na intensidade de fluorescência. As amostras dos rios Iguaçu Araucária e Timbú apresentaram forte intensidade nessa região.

As amostras dos rios Cercado, Curralinho e Barigui não apresentaram bandas na região D, características de estruturas policíclicas aromáticas formadas por cerca de cinco anéis conjugados. Ao contrário, as amostras do Reservatório do Iraí - segunda coleta, e Iguaçu Araucária apresentaram esta banda com forte intensidade.

Na região E notou-se a presença de bandas fortes principalmente na amostra do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais. As amostras dos rios Canguiri, Timbú e Iraí apresentaram bandas de intensidade média. Para a amostra do rio Barigui notou-se a presença dessa banda na região E com fraca intensidade. Como esta banda aparece em maiores comprimento de onda, estas estruturas são altamente conjugadas.

As amostras provenientes dos rios Cercado, Curralinho, Timbú e Iguaçu Araucária, e também as duas amostras do Reservatório do Iraí, apresentaram a banda na região F. Todas bandas de fraca intensidade. Acredita-se que, para esta região, estas bandas são características de lignina ou estruturas com sete anéis aromáticos conjugados. Intensidades fortes surgiram para as amostras dos rios Iguaçu – São José

dos Pinhais e Iraí. Todos os espectros evidenciam que existem diferenças em relação às características da matéria orgânica dissolvida presente nas amostras.

Além das questões abordadas por Sierra e colaboradores (2001) existem outros efeitos que podem dificultar o processo de análise de um espectro de fluorescência. Para evidenciar que a matéria orgânica dissolvida é uma matriz extremamente complexa, Sobecka e colaboradores (2007) utilizaram a espectroscopia de fluorescência na modalidade excitação-emissão 3D com tratamento térmico para avaliar amostras de água natural e o efeito causado pela presença das partículas coloidais na matéria orgânica dissolvida. Trabalharam com diferentes tamanhos de poros de membrana para a filtração. Obtiveram como resultado dois tipos principais de grupamentos fluoróforos que foram identificados como substâncias húmicas e proteínas tais como material derivado da atividade biológica. Encontraram três bandas denominadas A, C e T. A banda A foi mais sensível termicamente do que a banda C. A intensidade de fluorescência para essas bandas foi independente do tamanho da partícula. A banda T, associada com a atividade biológica, exibiu uma sensibilidade térmica maior do que a respectiva intensidade de fluorescência nas frações maiores de tamanho. Dessa maneira, pôde-se perceber a variabilidade da matéria orgânica e as características coloidais associadas.

Portanto, fatores ambientais como pH e temperatura podem influenciar na posição e intensidade da banda de fluorescência dificultando a caracterização da matéria orgânica dissolvida. Outro aspecto que deve ser considerado é a questão da amostragem e a manipulação da AI (Jarkko Akkanen *et al.*, 2006; Chapman *et al.*, 2002; Carr *et al.*, 2001). A centrifugação é o procedimento mais comumente utilizado e também o mais recomendado (Carr *et al.*, 2001) e deve ser realizado em atmosfera inerte e sob refrigeração para evitar a oxidação e a degradação da amostra (Otero *et al.*, 2007). Nesse sentido, Akknen e colaboradores (2005) avaliaram os processos de centrifugação de amostras de AI com o objetivo de investigar os efeitos do procedimento da separação e as propriedades da matéria orgânica dissolvida. A matéria orgânica dissolvida foi quantificada pela medida do carbono orgânico total. Utilizaram também para a caracterização a técnica cromatográfica de exclusão por tamanho e a espectroscopia de absorção UV-VIS. Observaram que o processo de extração e a velocidade de centrifugação alteram as propriedades da matéria orgânica dissolvida. Esses resultados, entretanto, foram intimamente dependentes ao tipo de sedimento. Portanto, a comparação e a avaliação da funcionalidade da matéria orgânica dissolvida, entre as amostras, ficam comprometidas principalmente em amostras de ambientes distintos.

4.1.2 Caracterização das amostras de sedimentos

4.1.2.1 Fluorescência de raios-X de energia dispersiva

Na área das ciências ambientais, a utilização da técnica EDXRF é uma etapa quase indispensável para o sucesso de uma avaliação preliminar e de monitoração de contaminantes ambientais em amostras sólidas, tais como amostras de solo e sedimentos (Benamar *et al.*, 1999).

A técnica de fluorescência de raios-X oferece algumas vantagens como rapidez e versatilidade; não necessita de etapas para a abertura da amostra e também é considerada uma técnica não-destrutiva. Além disso, determina vários elementos simultaneamente (Schmidt *et al.*, 1999, Ustundag *et al.*, 2007).

Na Tabela 10 estão mostrados os resultados obtidos pela técnica de fluorescência de raios-X. Os elementos mostrados são aqueles que apareceram de maneira majoritária, o que não significa que as amostras não apresentem outros constituintes. Por ser uma matriz altamente heterogênea, é difícil obter maiores detalhes sobre os elementos presentes em níveis traço. Todos os resultados estão expressos na forma de porcentagem.

Pode ser observado na Tabela 10, de maneira geral, que o elemento presente de forma mais abundante em todas as amostras de sedimento foi o silício, seguido do alumínio, ferro, cálcio, potássio, magnésio, sódio, titânio, fósforo, estrôncio, cobalto e selênio.

A heterogeneidade das matrizes pode ser observada nas Figuras 16 e 17. Essas Figuras mostram as respectivas intensidades das linhas de emissão de raios-X, $K(\alpha)$ e $K(\beta)$ características dos elementos presentes nas amostras na faixa de energia entre os elementos sódio e escândio e titânio e urânio.

Na determinação dos elementos por fluorescência de raios-X é muito comum ocorrerem interferências; isso acontece quando a emissão de raios-X do analito é significativamente afetada pelas variações de concentração dos outros elementos na amostra (Schmidt *et al.*, 1999). Desta maneira, a medida de intensidade de emissão de raios-X, característica de um elemento de interesse, não se correlaciona linearmente com a concentração presente na amostra, isso acontece porque a técnica não consegue pormenorizar a constituição heterogênea da amostra (Nagata *et al.*, 2001). Portanto, dados obtidos somente por fluorescência de raios-X podem ser susceptíveis a interpretações errôneas, podendo ocorrer perdas de informações relevantes (Nagata *et al.*, 2001).

Tabela 10: Análise semiquantitativa da composição química percentual das amostras de sedimento.										
	<i>CRC</i>	<i>CRL</i>	<i>CNG</i>	<i>RSI - 1</i>	<i>RSI - 2</i>	<i>TMB</i>	<i>IRI</i>	<i>IGP</i>	<i>BRG</i>	<i>IAR</i>
Al	9,00±1,00	9,00±1,00	10,80±0,90	10,80±0,90	9,00±1,00	10,60±0,90	11,60±0,80	11,00±0,90	11,10±0,80	11,60±0,80
Ca	4,10±0,30	3,90±0,30	3,60±0,30	3,10±0,30	3,10±0,30	3,40±0,30	2,70±0,20	3,10±0,30	3,40±0,30	2,90±0,30
Co	0,001±5,00x10 ⁻⁴	0,0011±4,00x10 ⁻⁴	0,0014±4,00x10 ⁻⁴	0,0014±4,00x10 ⁻⁴	0,001±4,00x10 ⁻⁴	0,0014±4,00x10 ⁻⁴	0,0017±4,00x10 ⁻⁴	0,0015±4,00x10 ⁻⁴	0,0015±4,00x10 ⁻⁴	0,0016±4,00x10 ⁻⁴
Sr	0,03±6,20x10 ⁻³	0,04±6,00x10 ⁻³	0,0456,40x10 ⁻³	0,03±5,50x10 ⁻³	0,03±6,10x10 ⁻³	0,04±5,50x10 ⁻³	0,04±4,90x10 ⁻³	0,03±5,30x10 ⁻³	0,04±5,30x10 ⁻³	0,04±5,00x10 ⁻³
Fe	2,90±0,70	3,20±0,70	3,60±0,60	3,70±0,60	3,00±0,70	3,60±0,60	4,20±0,60	3,80±0,60	3,80±0,60	4,10±0,60
P	0,10±0,03	0,10±0,03	0,09±0,02	0,08±0,02	0,10±0,03	0,08±0,02	0,08±0,02	0,08±0,02	0,09±0,02	0,08±0,02
Mg	1,00±0,70	1,20±0,70	1,50±0,60	1,60±0,60	1,00±0,70	1,50±0,60	1,90±0,60	1,60±0,60	1,60±0,60	1,90±0,60
K	3,30±0,10	3,20±0,10	3,10±0,10	2,80±0,10	3,20±0,10	3,00±0,10	2,80±0,10	2,90±0,10	3,00±0,10	2,90±0,10
Se	2,20x10 ⁻⁴ ±5,00x10 ⁻⁵	2,30x10 ⁻⁴ ±5,00x10 ⁻⁵	2,50x10 ⁻⁴ ±4,00x10 ⁻⁵	2,30x10 ⁻⁴ ±5,00x10 ⁻⁵	2,00x10 ⁻⁴ ±4,00x10 ⁻⁵	2,40x10 ⁻⁴ ±5,00x10 ⁻⁵	2,50x10 ⁻⁴ ±4,00x10 ⁻⁵	2,40x10 ⁻⁴ ±4,00x10 ⁻⁵	2,50x10 ⁻⁴ ±4,00x10 ⁻⁵	2,50x10 ⁻⁴ ±4,00x10 ⁻⁵
Si	25,00±2,00	24,00±2,00	23,00±2,00	24,00±2,00	25,00±2,00	23,00±2,00	22,00±2,00	23,00±2,00	23,00±2,00	22,00±2,00
Na	1,38±0,09	1,39±0,08	1,40±0,07	1,41±0,08	1,38±0,08	1,42±0,08	1,46±0,07	1,43±0,07	1,45±0,07	1,47±0,07
Ti	0,24±0,01	0,24±0,01	0,24±0,01	0,27±0,01	0,24±0,01	0,26±0,01	0,27±0,01	0,26±0,01	0,25±0,01	0,26±0,01
CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.										

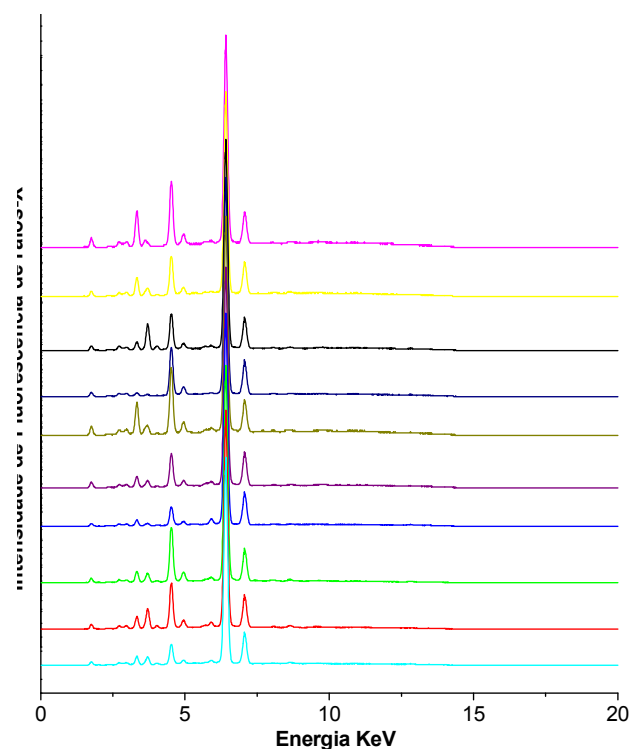


Figura 16: Espectros de fluorescência de raios-X na faixa de varredura de energia entre sódio e escândio das amostras de sedimento. — Rio Cercado; — Rio Curralinho, — Rio Canguiri, — Reservatório do Iraí – primeira coleta, — Reservatório do Iraí – segunda coleta, — Rio Timbú, — Rio Iraí, — Rio Iguaçu – São José dos Pinhais, — Rio Barigui, — Rio Iguaçu - Araucária.

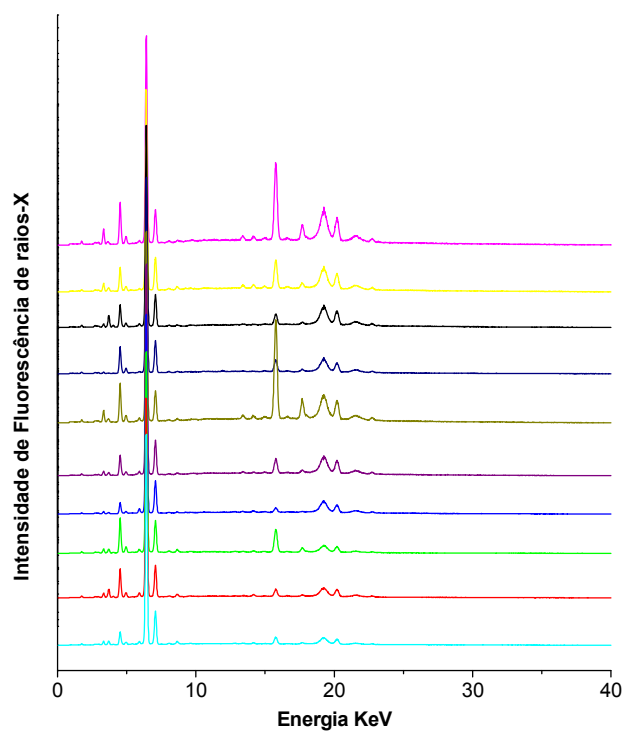


Figura 17: Espectros de fluorescência de raios-X na faixa de varredura de energia entre titânio e urânio das amostras de sedimento. — Rio Cercado; — Rio Curralinho, — Rio Canguiri, — Reservatório do Iraí – primeira coleta, — Reservatório do Iraí – segunda coleta, — Rio Timbú, — Rio Iraí, — Rio Iguaçu – São José dos Pinhais, — Rio Barigui, — Rio Iguaçu - Araucária.

4.1.2.2 Análise Termogravimétrica

Dentre as técnicas de análise térmica, a termogravimetria (TG) baseia-se no estudo da variação de massa de uma dada amostra, resultante da transformação física do tipo sublimação, evaporação e condensação ou ainda do tipo química como a degradação, a decomposição e oxidação de um material em função do tempo e da temperatura (Souza *et al.*, 2004; Mothé e Azevedo, 2002; Hatakeyama e Quinn, 1997). Existem na literatura vários estudos envolvendo a caracterização da matéria orgânica, principalmente em amostras de solo (Leinweber *et al.*, 1992; Turner e Schnitzer, 1962). A matéria orgânica, tanto em amostras de solo como em amostras de sedimento, é aquela descrita como todo o material orgânico incluindo um conjunto de produtos recalcitrantes resultantes das transformações químicas e microbiológica; compostos orgânicos solúveis, a matéria orgânica mais estável, ou seja, húmus e ainda resíduos de plantas em estágios diferenciados de decomposição (Cuypers *et al.*, 2002).

Os dados obtidos neste trabalho a partir da utilização da análise termogravimétrica estão sumarizados na Tabela 11. Através das perdas de massa observadas nas curvas, foi possível estimar as proporções de massas presentes de água e matéria orgânica.

Observa-se na Tabela 11 que a maior perda de massa foi para a amostra de sedimento do Rio Iraí, com uma perda total de 21,10%, seguida da amostra Reservatório do Iraí – primeira coleta, com 14,76%. A menor perda de massa foi atribuída ao Rio Canguiri com 4,78%. Esses resultados de perda de massa podem ser evidenciados na Figura 18.

Segundo Plante e colaboradores (2005) e Capel e colaboradores (2006) a matéria orgânica pode ser representada por três tipos principais de carbono. O primeiro é considerado lábil, ou seja, estruturas de carbono mais alifáticas e também hidratos de carbono; o segundo tipo envolve estruturas do tipo aromáticas, sendo principalmente representadas por ligninas e carbonos mais recalcitrantes; e a terceira forma envolve estruturas policondensadas na forma de lipídios e aromáticos.

Capel e colaboradores (2006) utilizaram a análise termogravimétrica para estudar amostras de sedimentos de rios, de estuários e marinhos e observaram que existem, de maneira geral, três faixas de temperatura que correspondem a uma fração mais lábil entre 300 e 350°C, a matéria orgânica mais recalcitrante entre 400 e 530°C e a fração do carbono inorgânico na forma de carbonatos entre 700 e 900°C.

Tabela 11: Dados obtidos através das curvas de análise termogravimétrica para as amostras de sedimento.

<i>Ambiente</i>	<i>Restante (%)</i>	<i>Faixa de temperatura (°C)¹</i>	<i>Perda de massa (mg)²</i>	<i>Perda de massa (%)³</i>
CRC		54,90 – 94,69	0,3762	0,9504
		210,0 – 250,0	0,1357	0,3428
		398,92 – 504,03	1,4480	3,6570
		722,17 – 781,18	0,0363	0,09190
Total	94,9574	4 eventos	1,9962	5,0426
CRL		47,79 – 84,14	1,014	2,8640
		226,59 – 260,60	0,5354	1,5120
		421,41 – 518,73	2,9520	8,3390
		722,73 – 885,79	0,4262	1,2040
Total	86,0798	4 eventos	4,9276	13,9190
CNG		45,49 – 80,75	0,4146	0,9627
		215,33 – 244,18	0,3578	0,8310
		403,94 – 476,24	0,8170	1,8970
		647,81 – 679,46	0,4708	1,0930
Total	95,2156	4 eventos	2,0602	4,7837
RSI - 1		53,48 – 92,25	1,481	3,754
		217,43 – 232,22	1,031	2,615
		416,61 – 496,43	2,637	6,686
		833,15 – 911,80	0,6737	1,708
Total	85,2392	4 eventos	5,8227	14,763
RSI - 2		53,11 – 91,99	0,1822	0,4047
		220,70 – 265,28	0,4368	0,9701
		416,97 – 511,09	1,5990	3,5500
		813,57 – 885,31	0,05973	0,1327
Total	94,9410	4 eventos	2,2778	5,0575
TMB		54,32 – 100,59	0,5129	1,0610
		214,53 – 233,01	0,4896	1,0130
		404,92 – 506,34	1,5670	3,2430
		740,98 – 818,95	0,2053	0,4248
Total	94,2590	4 eventos	2,7748	5,7418
IRI		56,31 – 98,18	0,5870	2,277
		243,55 – 338,67	1,442	5,595
		430,59 – 509,45	2,229	8,647
		775,13 – 815,47	0,7590	2,945
		922,11 – 951,22	0,4218	1,637
Total	78,8990	5 eventos	5,4388	21,101
IGP		62,00 – 93,91	0,5982	1,197
		217,89 – 246,61	0,5070	1,015
		406,56 – 517,13	1,673	3,347
		715,74 – 820,43	0,1987	0,3977
Total	94,0425	4 eventos	2,9769	5,9567
BRG		52,35 – 91,28	0,3620	1,039
		216,19 – 244,44	0,3129	0,8983
		401,99 – 495,67	0,8324	2,390
		606,55 – 657,75	0,3022	0,8675
		793,99 – 932,01	0,02338	0,06712
Total	94,7382	5 eventos	1,8329	5,2619
IAR		50,21 – 89,60	0,8221	2,266
		220,81 – 247,40	0,7936	2,188
		427,39 – 528,56	2,151	5,929
		755,91 – 821,84	0,1563	0,4310
Total	89,1845	4 eventos	3,923	10,814

CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

¹ A faixa de temperatura foi obtida através da curva de perda de massa e o cálculo da primeira derivada. Na faixa de temperatura existe um máximo de perda de massa correspondente ao pico da derivada. ² A perda da massa foi relacionando a massa no primeiro ponto da faixa de temperatura e diminuindo do segundo ponto da faixa de temperatura. ³ A porcentagem de massa foi obtida através de um cálculo de regra de três relacionando a massa total utilizada no experimento.

Da mesma forma, investigando a fração particulada da água da chuva Roger e colaboradores (1998) observaram resultados semelhantes. Entre 100 e 500°C atribuíram a perda de massa relativa à água e a matéria orgânica. Entre 500 e 680°C atribuíram a perda de grupamentos hidroxilados de argilas e também compostos nitrogenados. Entre 700 e 1000°C atribuíram a degradação de compostos carbonatados como a calcita e a dolomita.

Neste contexto, as curvas de porcentagem de perda de massa em função da temperatura obtidas neste trabalho para as amostras de sedimentos estão mostradas na Figura 18.

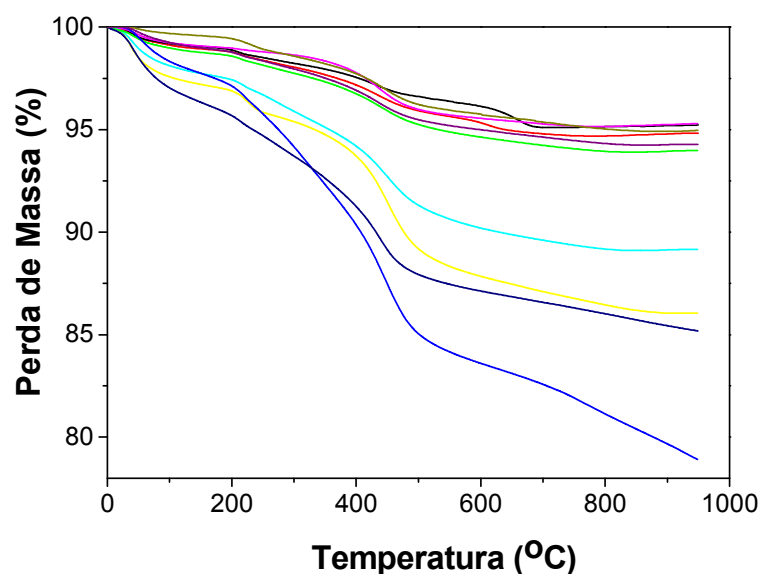


Figura 18: Curvas termogravimétricas das amostras de sedimento. — Rio Cercado; — Rio Curralinho, — Rio Canguiri, — Reservatório do Irai – primeira coleta, — Reservatório do Irai – segunda coleta, — Rio Timbú, — Rio Irai, — Rio Iguaçu – São José dos Pinhais, — Rio Barigui, — Rio Iguaçu - Araucária.

De maneira geral, todas as amostras de sedimento apresentaram um perfil semelhante de perda de massa ocorrendo em quatro eventos; as exceções foram as amostras dos rios Irai e Barigui, que apresentaram cinco eventos de perda de massa. Observa-se em todas as amostras um evento de perda de massa abaixo de 100°C. Esse evento é correspondente a perda de água adsorvida e de hidratação existente no sedimento (Plante *et al.*, 2005). Essa perda de água, segundo a literatura, também é atribuída à desidratação de compostos orgânicos e inorgânicos (Escudey *et al.*, 1999). Em temperaturas superiores, entre as faixas de 215 e 250°C e 400 e 670°C, existem dois eventos de perda de massa correspondentes a decomposição da matéria orgânica. Esses dois eventos correspondem a maior perda de massa das amostras. O primeiro relacionado com a matéria orgânica lábil pode ser atribuído a estruturas menos estáveis, como polissacarídeos, descarboxilação de grupos ácidos e desidratação de estruturas

alifáticas hidroxiladas. O segundo evento nessa região deve-se a degradação de estruturas aromáticas e rompimento de ligações entre carbonos. Na faixa de 700 a 900°C existe perda de massa de carbono inorgânico na forma de carbonatos. Existem algumas diferenças nas posições dos máximos de temperatura que refletem a composição variada da matéria orgânica.

Os dados presentes na Tabela 11 também permitem que seja feita uma comparação das amostras com relação a labilidade da matéria orgânica. Nota-se a seguinte ordem de porcentagem de matéria orgânica lábil: Rio Iraí, Reservatório do Iraí – primeira coleta, Rio Iguaçu Araucária, Rio Curralinho, Rio Iguaçu – São José dos Pinhais, Rio Timbú, Reservatório do Iraí – segunda coleta, Rio Barigui, Rio Canguiri e Rio Cercado. Enquanto para a matéria orgânica mais recalcitrante nota-se a seguinte ordem: Rio Iraí, Rio Curralinho, Reservatório do Iraí – primeira coleta, Rio Iguaçu Araucária, Rio Cercado, Reservatório do Iraí – segunda coleta, Rio Iguaçu – São José dos Pinhais, Rio Timbú e Rio Barigui. Observa-se que as maiores porcentagens foram atribuídas para a matéria orgânica oriunda da degradação de estruturas aromáticas e rompimento de ligações entre carbonos. Portanto, principalmente as amostras de sedimento dos rios Iraí e Curralinho apresentaram uma matéria orgânica mais degradada, ou seja, mais humificada.

Além da caracterização por análise termogravimétrica, as amostras foram submetidas à caracterização por espectroscopia Infravermelho no modo refletância. A caracterização por infravermelho foi escolhida, para avaliar a presença dos grupamentos funcionais e também verificar a presença dos compostos inorgânicos como argilominerais e sílica. Como a degradação térmica das amostras de sedimento apresentou valor máximo de 21%, o restante da matriz deve ser formado por compostos inorgânicos.

4.1.2.3 Espectroscopia Infravermelho

A espectroscopia infravermelho é uma ferramenta versátil que é aplicada à determinação qualitativa e quantitativa de espécies moleculares de todos os tipos. Vários estudos têm sido realizados no sentido da elucidação da composição química de vários tipos de matrizes. Suchy e colaboradores (2002) utilizaram a espectroscopia infravermelho no modo refletância para avaliar o material orgânico em amostras de sedimento. Além da caracterização dos grupamentos funcionais, esses autores inferiram também sobre a maturidade térmica das partículas orgânicas. Sayed e colaboradores (1996) estudaram substâncias húmicas extraídas de sedimentos e observaram espectros similares entre ácidos húmicos e fúlvicos. No entanto, o que diferenciou estas espécies foi a intensidade das bandas de absorção. Bishop e colaboradores (1996) trabalharam na

caracterização de sedimentos dos vales secos da Antártida utilizando a espectroscopia infravermelho no modo refletância. Através dos espectros chegaram a conclusões relativas à composição química das amostras e observaram grandes quantidades de quartzo, feldspato e piroxênio e pequenas quantidades de estruturas de carbonato, mica, clorita, anfibólio, ilita, esmectita e de matéria orgânica.

Nos espectros de sedimentos das amostras, observa-se a complexidade desse tipo de matriz. Pode-se afirmar que, em linhas gerais, trata-se de estruturas formadas basicamente por minerais argilosos, quartzo e matéria orgânica (Suchy *et al.*, 2002; Mansuy *et al.*, 2001; Bishop *et al.*, 1996; Sayed *et al.*, 1996).

Nesse contexto, na Figura 19 estão mostrados os espectros infravermelho no modo refletância, das amostras de sedimento. A região utilizada foi o infravermelho médio de 400 a 4000 cm^{-1} . A atribuição das bandas presentes em cada amostra de sedimento está descrita na Tabela 12.

Os espectros das amostras dos sedimentos avaliados neste trabalho, de modo geral, apresentaram semelhanças bastante expressivas. Nota-se em todos os espectros as bandas 3699,46; 3628,09; 2360; 2341,58; 1637,56; 1159,21; 1112,92; 931,61; 813,96; 700,16 e 522,71 cm^{-1} .

As bandas em 2929,86 e 2858,50 cm^{-1} de fraca intensidade surgiram nas amostras dos rios Iraí, Curralinho, Iguaçu – São José dos Pinhais e do Reservatório do Iraí – segunda coleta e isso sugere que estas amostras de sedimento possuem baixas concentrações de estruturas alifáticas, predominando estruturas mais humificadas. Segundo Azevedo e colaboradores (2006) a matéria orgânica recalcitrante de origem pedogênica apresenta estrutura carbônica essencialmente com anéis aromáticos com substituintes carboxílicos e hidroxílicos. A matéria orgânica de origem aquática apresenta essencialmente uma estrutura carbônica constituída principalmente por carbono alifático.

As bandas em 2237,42; 2135,19; 1990,53; 1867,09 e 1789,94 cm^{-1} não aparecem nos espectros dos rios Iraí, Curralinho, Iguaçu Araucária e Reservatório do Iraí – primeira coleta. Essa região é atribuída a bandas de combinação de estruturas de carbonatos. Entretanto, avaliando as porcentagens de perda de massa por análise termogravimétrica, nota-se para a região de carbonatos, dessas amostras, a presença de um material que pode ser definido como a matéria orgânica mais recalcitrante ou a presença de compostos carbonatados.

As bandas em 1867 e 1356 cm^{-1} aparecem em todas as amostras de sedimento, com exceção dos rios Iraí e Curralinho, sendo a primeira característica de estiramento de sais de ácidos carboxílicos e a segunda banda atribuída a deformação angular de grupamentos C-H de alifáticos e estiramento C=O de COO^- , respectivamente. Portanto as amostras dos rios Iraí e Curralinho apresentam uma característica pouco alifática e

provavelmente possuindo estruturas formadas por grupamentos contendo ácidos carboxílicos. Isso é um indicativo de que as amostras de sedimento desses rios possuem uma matéria orgânica mais humificada, o que pode ser confirmado pelos resultados de perda de massa de 8,65% para o sedimento do Rio Iraí e de 8,34% para o sedimento do Rio Curralinho. Essas duas amostras apresentaram as maiores porcentagens de massa de matéria orgânica mais recalcitrante.

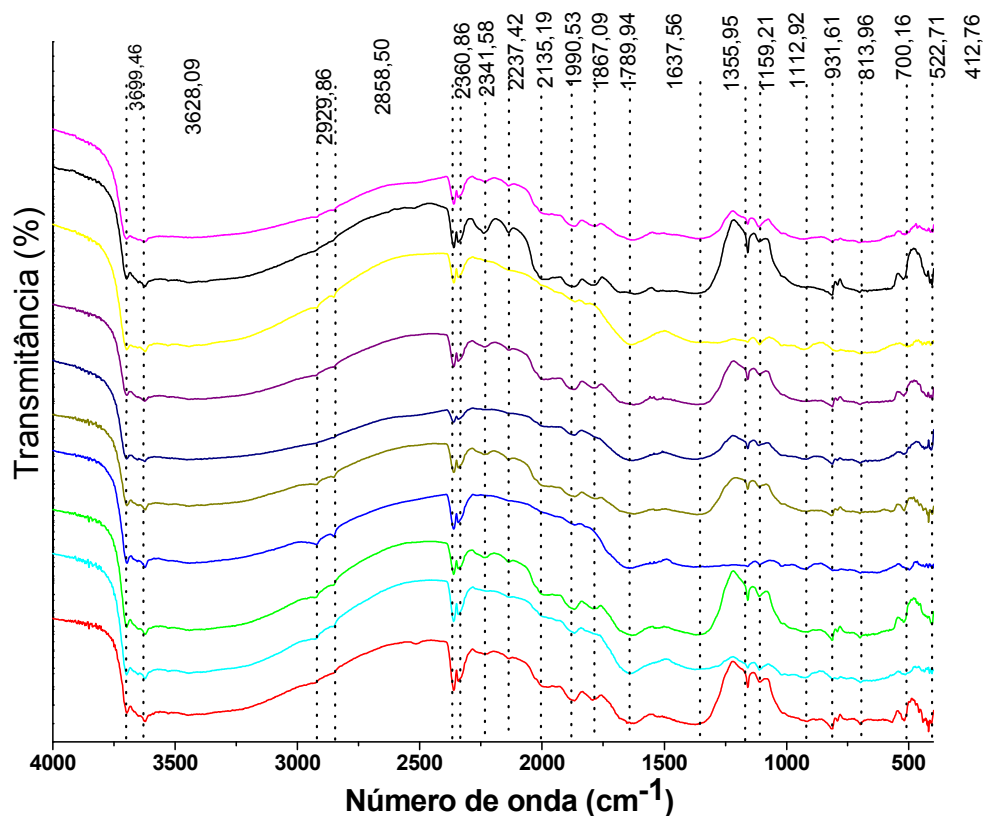


Figura 19: Espectros Infravermelho no modo refletância das amostras de sedimento na região de 4000 a 400 cm^{-1} . — Rio Cercado; — Rio Curralinho, — Rio Canguiri, — Reservatório do Iraí – primeira coleta, — Reservatório do Iraí – segunda coleta, — Rio Timbú, — Rio Iraí, — Rio Iguaçu – São José dos Pinhais, — Rio Barigui, — Rio Iguaçu – Araucária.

Tabela 12: Bandas dos espectros de infravermelho no modo refletância das amostras de sedimento.

Bandas (cm ⁻¹)	CRC	CRL	CNG	RSI - 1	RSI - 2	TMB	IRI	IGP	BRG	IAR	Atribuições
3700	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	ν Si-OH argilas; ν Al-OH; ν Fe-OH; ν Si-O de quartzo; ν H-OH, ν H ₂ O; ν NH ^{1,2,3} .
3628	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	ν Si-OH argilas; ν Al-OH; ν Fe-OH; ν Si-O de quartzo; ν H-OH, ν H ₂ O; ν NH ^{2,4} .
2930	-	X	-	-	X	-	X	X	-	-	ν assim CH (CH ₃ e CH ₂ de alifáticos) ^{2,3} .
2859	-	X	-	-	X	-	X	X	-	-	ν sim CH (CH ₃ e CH ₂ de alifáticos) ^{2,3} .
2360	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	Bandas de combinação de carbonatos; ν P-H ² .
2342	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	Bandas de combinação de carbonatos ² .
2237	X	-	X	-	X	X	-	X	X	-	Bandas de combinação de carbonatos ² .
2135	X	-	X	-	X	X	-	X	X	-	Bandas de combinação de carbonatos ² .
1990	X	-	X	-	X	X	-	X	X	-	Bandas de combinação de carbonatos ² .
1867	X	-	X	X	X	X	-	X	X	X	ν de sais de COO ⁻⁴ .
1790	X	-	X	-	X	X	-	X	X	-	
1638	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	ν C=O (COO ⁻ , amida I); δ OH (H ₂ O), δ NH ₂ ν C=C(anel aromático ou alifático insaturado); ν C=N ^{3,4} .
1356	X	-	X	X	X	X	-	X	X	X	δ CH de CH ₃ ; ν C=O (COO ⁻) ^{3,4} .
1159	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	C-C alifático, ν C-O de carboidrato, ésteres, Si-O-C de substâncias poliméricas, ν Si-O (matéria inorgânica) ² .
1113	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	C-C alifático, ν C-O de carboidrato, ésteres, Si-O-C de substâncias poliméricas, ν Si-O (matéria inorgânica) ² .
932	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	δ Al-OH ^{1,2} .
814	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	δ Si-O-Al; Si-O-Fe; Al-Mg-OH de argila ^{1,2} .
700	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	δ de carbonatos; ν C-S ^{1,2} .
523	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	δ Si-O-Al e quartzo; ν óxidos metálicos ^{1,2} .

CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

1. Suchy *et al.*, 2002.

2. Bishop *et al.*, 1996.

3. Mansuy *et al.*, 2001.

4. Sayed *et al.*, 1996.

4.1.2.4 Análise Elementar CHN

O carbono e o nitrogênio nas suas formas orgânicas são os principais constituintes da matéria orgânica depositado nos sedimentos. A determinação destes componentes é uma das formas mais eficazes de conhecimento ao longo de um ambiente sedimentar.

Para ilustrar a importância do conhecimento da constituição da matéria orgânica, cita-se o estudo de Tremblay e colaboradores (2007) que avaliaram as concentrações das substâncias húmicas no sedimento marinho do Quebec, localizado no Canadá. As substâncias húmicas representaram a fração dominante da matéria orgânica do sedimento, sendo que a fração humina representou de 38 à 88%; os ácidos húmicos de 4 à 28% e os ácidos fúlvicos de 2 à 14%. Através da análise elementar estes autores teceram considerações sobre a origem desse material orgânico, sendo que a maioria das substâncias húmicas presentes era de origem terrestre. Razões atômicas C/N entre 5 e 9 foram atribuídas ao plâncton marinho. Entretanto, razões variando entre 10 e 17 foram atribuídas à matéria orgânica de solo. Uma razão com valor acima de 20 foi considerada de origem vegetal. Embora essa relação seja possível, os autores observaram que podem ocorrer algumas alterações no sedimento durante os episódios de deposição (Tremblay *et al.*, 2007).

Os resultados da análise de composição elementar das amostras de sedimento e as razões C/N e H/C calculadas estão apresentados na Tabela 13. As razões atômicas têm sido utilizadas indiretamente para descrever o grau de condensação, a fonte de matéria orgânica, as transformações diagenéticas, bem como as condições ambientais sob as quais elas foram formadas (Rice e MacCarthy, 1991). A razão molar C/N pode indicar o grau de incorporação de nitrogênio na estrutura das substâncias húmicas e o grau de humificação (Cunha *et al.*, 2007). A razão H/C é considerada como índice de aromaticidade (Cunha *et al.*, 2007; Stevenson, 1994).

Uma elevada razão C/N obtida para os sedimentos caracteriza o grau de decomposição da matéria orgânica devido ao processo de humificação. Para Mozeto e colaboradores (1988) a razão C/N não se mantém muito constante, devido a processos diagenéticos nos sedimentos e solos. De acordo com Aizenshtat e colaboradores (2002), um sedimento com concentração de matéria orgânica entre 5 - 10 % pode ser considerado rico do ponto de vista orgânico (Santos *et al.*, 2002).

Neste trabalho, o ambiente que apresentou a maior razão C/N foi o sedimento do Rio Iraí apresentando uma razão de 8,87, seguido dos sedimentos do Reservatório do Iraí – primeira coleta 6,55; Rio Curralinho 6,20; Rio Iguaçu Araucária 6,00; Rio Iguaçu – São José dos Pinhais 5,22; Reservatório do Iraí – segunda coleta 4,93; Rio

Canguiri 4,87; Rio Barigui 4,60; Rio Timbú 3,68 e Rio Cercado 2,93. Portanto, as amostras dos ambientes Iraí, Reservatório do Iraí – primeira coleta, Rio Curralinho, Rio Iguaçu Araucária e Rio Iguaçu – São José dos Pinhais, podem ser consideradas ricas em matéria orgânica. Estes resultados estão de acordo com os resultados apresentados para a perda de massa total obtidos por análise termogravimétrica.

Considerando as estruturas orgânicas mais lábeis evidenciadas pela análise termogravimétrica, pode-se dizer que estas apresentam, de modo geral, o maior teor de nitrogênio.

Tabela 13: Porcentagens médias de C, H e N e as razões nas amostras de sedimento.

<i>Ambientes</i>	<i>C (%)</i>	<i>H (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>Razão C/N</i>	<i>Razão H/C</i>
CRC	0,91	0,08	0,31	2,93	0,09
CRL	2,48	0,76	0,40	6,20	0,31
CNG	1,17	0,18	0,24	4,87	0,15
RSI - 1	3,21	0,74	0,49	6,55	0,23
RSI - 2	1,97	0,09	0,40	4,93	0,20
TMB	1,51	0,10	0,41	3,68	0,07
IRI	7,54	1,43	0,85	8,87	0,19
IGP	1,62	0,13	0,31	5,22	0,11
BRG	1,61	0,21	0,35	4,60	0,13
IAR	2,81	0,46	0,47	6,00	0,16

CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

Com relação a razão H/C, as amostras estudadas neste trabalho podem ser elencadas da seguinte maneira, segundo uma ordem decrescente de razão H/C: Rios Curralinho, Reservatório do Iraí – primeira coleta, Reservatório do Iraí – segunda coleta, Rio Iraí, Rio Iguaçu – Araucária, Rio Canguiri, Rio Barigui, Rio Iguaçu – São José dos Pinhais, Rio Cercado e Rio Timbú, apresentando estas últimas amostras estruturas aromáticas mais resistentes aos processos de oxidação.

A utilização das diversas técnicas e abordagens nos permitiu concluir que os sedimentos estudados neste trabalho possuem características distintas. As amostras de sedimentos a montante da cidade de Curitiba apresentaram características óxicas e hipóxicas, enquanto que as amostras oriundas de locais a jusante da cidade são anóxicas, com exceção do Rio Iguaçu, em Araucária.

Pela técnica de fluorescência de raios-X de energia dispersiva nota-se que todas as amostras apresentam uma matriz formada majoritariamente por Si, Al, Fe, Ca, K, Mg, Na, Ti, P, Sr, Co e Se.

Através da espectroscopia infravermelho foi possível evidenciar bandas relativas a estruturas que são formadas basicamente por minerais argilosos, quartzo e matéria orgânica. As amostras de sedimentos do Rio Iraí e Curralinho apresentaram

uma matéria orgânica mais humificada. Estes dados estão em concordância com as técnicas termogravimétrica e análise elementar.

Pela análise termogravimétrica foi possível quantificar a porcentagem de água e matéria orgânica. As amostras do Rio Iraí e do Reservatório do Iraí – primeira coleta foram aquelas que apresentaram as maiores porcentagens. Além disso, foi possível diferenciar a matéria orgânica lábil daquela recalcitrante, sendo que todas as amostras apresentaram maior porcentagem de matéria orgânica recalcitrante.

Em linhas gerais pode-se concluir que tais características estão associadas a condições que são estabelecidas pelo nível de interferência antropogênica, causada especialmente pelo processo de urbanização.

4.2. Determinações Analíticas

4.2.1 Otimização do protocolo analítico de extração, fixação e determinação de sulfetos em amostras de sedimento

Para a realização da curva analítica relacionada ao SVA fez-se adições de uma solução padrão de sulfeto de sódio variando-se a concentração de 1×10^{-8} a $1,6 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Os resultados estão mostrados na Figura 20. Neste caso, o potencial do sistema de eletrodo foi medido antes e depois da adição de pequenos volumes da solução padrão. A Fig. 20 mostra que a resposta do eletrodo redox apresentou duas faixas lineares. A primeira faixa linear corresponde a menores concentrações variando entre $1,0 \times 10^{-8}$ e $1,6 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹. A região entre $1,6 \times 10^{-6}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ não apresentou um comportamento Nerstiano. A segunda faixa de comportamento linear abrange a região de concentração entre $1,0 \times 10^{-5}$ e $1,6 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

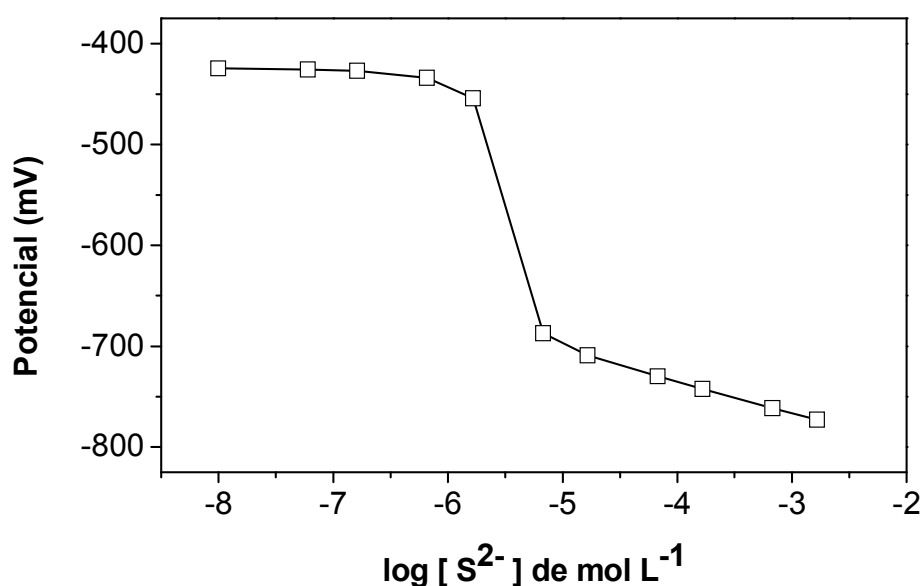


Figura 20: Curva analítica para o eletrodo Ag₂S/S²⁻. Concentrações variando de 1×10^{-8} a $1,6 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ de uma solução analítica de sulfeto de sódio.

Nota-se que o eletrodo redox de Ag/Ag₂S apresentou uma faixa dinâmica de trabalho entre $3,5 \times 10^{-6}$ e $3,5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ apresentando coeficiente de correlação linear $R > 0,995$. Os parâmetros limite prático de detecção (LPD) e o limite inferior de resposta linear (LIRL) foram determinados e apresentaram os valores de $1,0 \times 10^{-5}$ e $5,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ respectivamente e estão mostrados na Figura 21. Segundo Li e colaboradores (2000), existem algumas vantagens em utilizar este tipo de eletrodo.

Uma das vantagens é que a membrana de Ag_2S é fina, sendo altamente seletiva, resultando em respostas rápidas e sem a necessidade de pré-condicionamento.

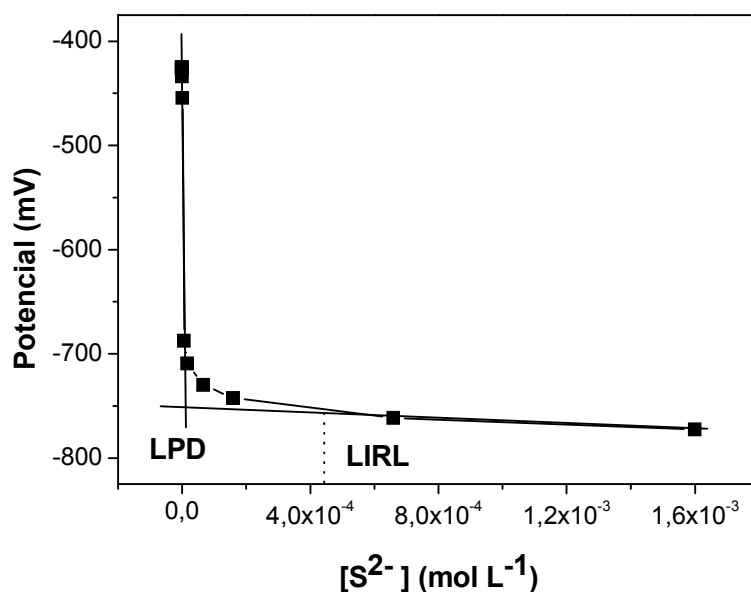
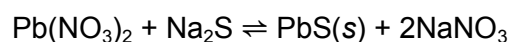


Figura 21: Limite prático de detecção (LPD) e o limite inferior de resposta linear (LIRL) do eletrodo redox de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ para a determinação de sulfetos.

Para trabalhar com a solução de sulfeto de sódio foi necessário padronizar frequentemente essa solução. A padronização da solução de sulfeto de sódio poderia ser realizada pelo método iodométrico, o que não foi feito, apesar deste ser um método mais simples. Sten e colaboradores (2000) relataram que este método superestima a concentração dos sulfetos assim como as dos ânions de enxofre parcialmente oxidados, pois estes são determinados como sulfetos. Desta maneira, a titulação foi realizada empregando-se uma solução padrão de Pb(II) de concentração $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Conforme foi adicionando-se a solução de Pb(II) houve formação de pequenas partículas de um precipitado de coloração negra, de sulfeto de chumbo, conforme a reação 6, a seguir:



Equação (6)

Na Figura 22 é mostrada a curva típica de titulação apresentando um formato sigmoidal. O ponto de equivalência foi determinado através do gráfico da primeira derivada. O gráfico da primeira derivada é mostrado na Figura 23, onde o volume gasto da solução de chumbo para esta titulação foi de 9,9 mL.

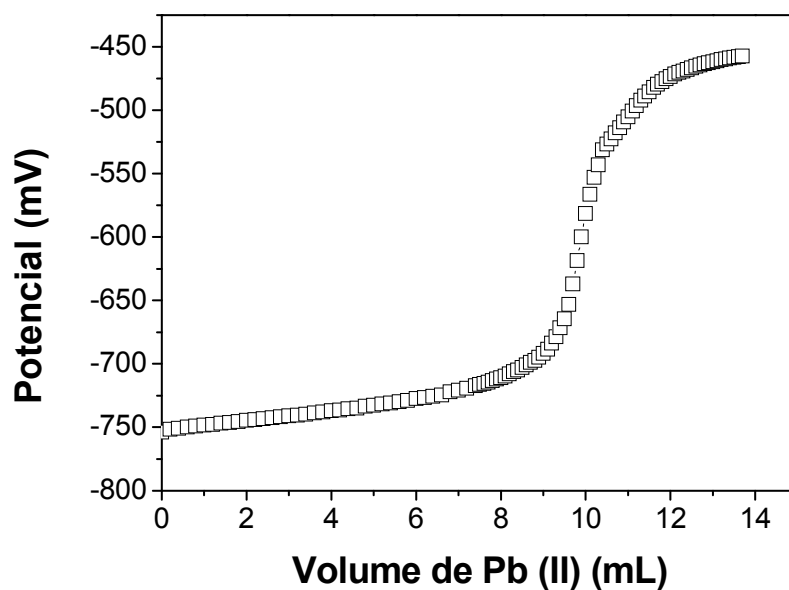


Figura 22: Curva de titulação potenciométrica para a determinação da concentração da solução padrão de sulfeto de sódio.

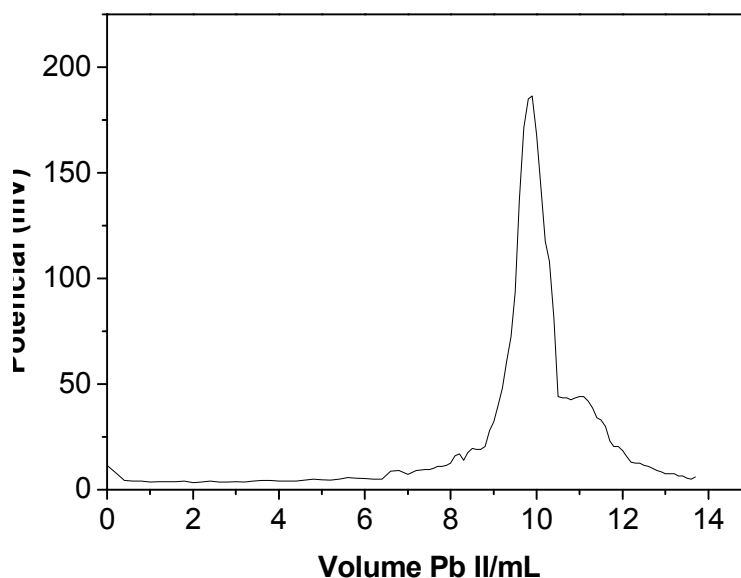


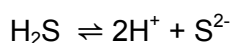
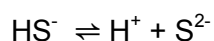
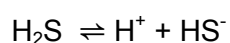
Figura 23: Primeira derivada da curva de titulação potenciométrica para a determinação da concentração da solução padrão de sulfeto de sódio.

O preparo da solução padrão de sulfeto de sódio foi realizado de dois modos diferentes: primeiro em uma solução de hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e o segundo na solução TAA em pH 13,6. A grande vantagem de utilizar a solução com pH elevado é que as espécies de enxofre existentes na forma de S^{2-} estão menos sujeitas a perdas por meio de sua volatilização, se comparado com outras espécies de enxofre que existem a pH mais baixos tais como HS^- ou H_2S . Como mostrado na Figura 24(a), a concentração dos sulfetos permaneceu relativamente estável em TAA em períodos de até 30 dias, enquanto que a concentração de sulfetos em hidróxido de sódio diminuiu

83,8% de sua concentração original em poucos dias, Figura 24(b). Foram realizadas determinações analíticas de S^{2-} de modo a verificar a concentração dessa espécie nas soluções. O estudo empregando a solução de hidróxido de sódio foi conduzido com dificuldade, devido à alta instabilidade das espécies de sulfeto nesse meio.

Esse tipo de evidência também foi observado por Florence e Farrar (1980). Estes autores observaram que soluções de enxofre de concentração $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em 1 mol.L^{-1} de hidróxido de sódio, contidas em frascos fechados, perdiam 15% de enxofre em aproximadamente 40 minutos. Da mesma forma, Sekerka e Lechner (1977) também observaram, com o passar do tempo, a diminuição da concentração de enxofre em meio alcalino. Uma concentração inicial de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ resultou em uma concentração final de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. De acordo com Florence (1979) e Calzada e colaboradores (1999), a oxidação do enxofre em soluções alcalinas ocorre de forma rápida e quantitativa.

A estabilidade da solução padrão de sulfeto em TAA é mostrada na Fig. (24a). Segundo esse resultado, optou-se pelo uso dessa solução para a coleta do SVA. A solução de TAA consiste de um tampão que mantém o pH da solução em um nível alcalino com alta força iônica e a presença do ácido ascórbico retarda a oxidação do íon sulfeto em solução (Hassan *et al.*, 2002; Calzada *et al.*, 1999). O nível alcalino com alta força iônica favorece o deslocamento de equilíbrio no sentido de formação do sulfeto. Baseado no estudo de constantes de equilíbrio de ionização pode-se dizer que a concentração do íon S^{2-} em solução pode ser ajustada regulando-se a concentração do íon H^+ . O aumento da concentração de íons OH^- faz deslocar o equilíbrio e aumentar a concentração dos íons HS^- e também dos íons S^{2-} e assim dissolver uma quantidade adicional do gás H_2S no meio líquido (Quagliano, 1979). O gás H_2S em solução (reação 7) é uma mistura de H_2S , HS^- e S^{2-} e o equilíbrio químico é dependente do pH da solução em que o H_2S se dissolve (Li *et al.*, 2000).



Equação (7)

Na literatura encontram-se soluções semelhantes para a determinação de sulfetos. Calzada e colaboradores (1999) prepararam uma solução contendo hidróxido de sódio, ácido ascórbico e $Na_2(EDTA)$ para determinação de sulfeto em amostras sólidas utilizando um eletrodo íon-seletivo. Concluíram que essa metodologia é eficiente em concentrações abaixo de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Já Christensen e colaboradores

(1998) utilizaram a mesma solução para determinar sulfetos em amostras de sedimento marinho utilizando para isso um eletrodo íon-seletivo. Esses autores observaram que a concentração de sulfeto no controle, contendo a solução de TAA, era diversas ordens de grandeza mais baixa que as concentrações de interesse, podendo, desta forma, ser negligenciada. O resultado do controle em nossos experimentos também apresentou valores muito baixos em comparação às concentrações de sulfeto medidas.

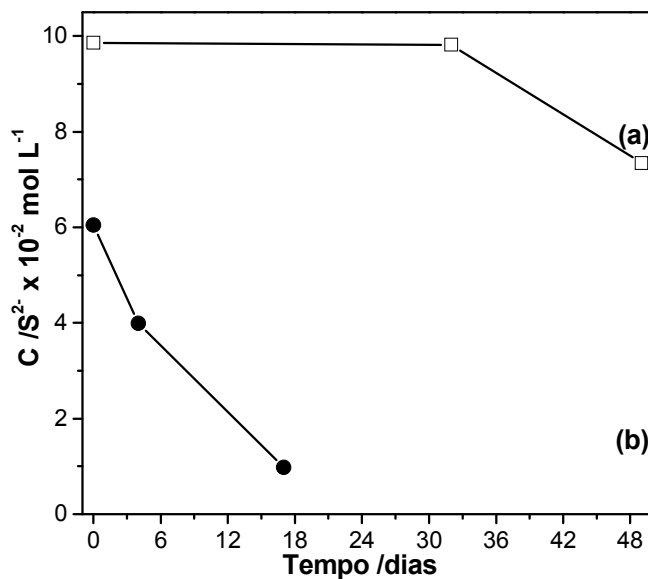


Figura 24: a) Estabilidade da solução padrão de sulfeto em TAA, pH 13,6. b) Estabilidade da solução padrão de sulfeto em NaOH 0,5 mol.L⁻¹.

Um planejamento fatorial foi empregado para avaliar simultaneamente as variáveis significativas e indicar as melhores condições experimentais no sistema de extração e coleta do SVA com um número reduzido de ensaios experimentais. O planejamento fatorial é uma importante ferramenta estatística e, devido a sua simplicidade, vem sendo cada vez mais utilizado pelos químicos ambientais nos mais variados campos do conhecimento (Zamora *et al.*, 2005; Sodré *et al.*, 2005), para diferentes amostras e propósitos, pois possibilita a interpretação dos resultados considerando todos os parâmetros experimentais envolvidos, além de fornecer de forma rápida o efeito das possíveis interações entre as variáveis selecionadas (Costa *et al.*, 2006; Barros *et al.*, 2006). Dentre os planejamentos fatoriais mais utilizados encontra-se o tipo fatorial 2^k, onde k corresponde ao número de fatores que são utilizados na otimização (Barros *et al.*, 2002).

A Tabela 14 mostra os fatores e seus níveis. A justificativa para a escolha dos fatores temperatura, tempo de extração, solução de TAA e vazão de gás N₂, consiste em obter a melhor eficiência no procedimento analítico de extração e coleta do SVA.

Esses fatores foram escolhidos baseados em experimentos preliminares e dados obtidos na literatura (Allen *et al.*, 1993).

Tabela 14: Planejamento fatorial 2⁴ fatores e níveis.

<i>Fatores</i>	<i>Menor nível (-)</i>	<i>Maior nível (+)</i>
A – Temperatura	ambiente	0°C
B – Tempo de extração	30 min	60 min
C – Solução TAA	100 mL	150 mL
D – Vazão de gás N ₂	40 cm ³ min ⁻¹	90 cm ³ min ⁻¹

A Tabela 15 mostra a matriz utilizada na organização do planejamento fatorial dos 16 experimentos contendo o código dos efeitos da matriz para as quatro variáveis em dois níveis, maior e menor (+, -); e os resultados correspondem aos potenciais (em mV) para a espécie sulfeto.

Tabela 15: Matriz de 16 experimentos. Código dos efeitos para as variáveis em dois níveis e os resultados em (mV).

<i>Ensaio</i>	<i>Fator A</i>	<i>Fator B</i>	<i>Fator C</i>	<i>Fator D</i>	<i>Código dos efeitos</i>	<i>Resultados (mV)</i>
1	-	-	-	-	I	-742,8
2	+	-	-	-	A	-744,4
3	-	+	-	-	B	-752,0
4	+	+	-	-	AB	-752,8
5	-	-	+	-	C	-741,0
6	+	-	+	-	AC	-750,1
7	-	+	+	-	BC	-750,8
8	+	+	+	-	ABC	-749,1
9	-	-	-	+	D	-753,2
10	+	-	-	+	AD	-754,3
11	-	+	-	+	BD	-755,4
12	+	+	-	+	ABD	-754,5
13	-	-	+	+	CD	-753,0
14	+	-	+	+	ACD	-753,5
15	-	+	+	+	BCD	-753,8
16	+	+	+	+	ABCD	-752,2

A partir desses resultados a análise estatística foi feita através do programa computacional Fatorial[®]. É um programa que gera gráficos normais de estimativas. A Figura 25 descreve esse tipo de gráfico e apresenta os resultados dos cálculos dos

efeitos obtidos para cada uma das respostas de interesse. Os efeitos de pequena magnitude, que não são significativos, possuem distribuição normal com média zero e variância constante e tendem a estar distribuídos ao longo de uma reta. Já os efeitos significativos possuem médias diferentes de zero e, portanto, devem estar afastados dessa reta (Neves *et al.*, 2005, Werkema e Aguiar, 1996).

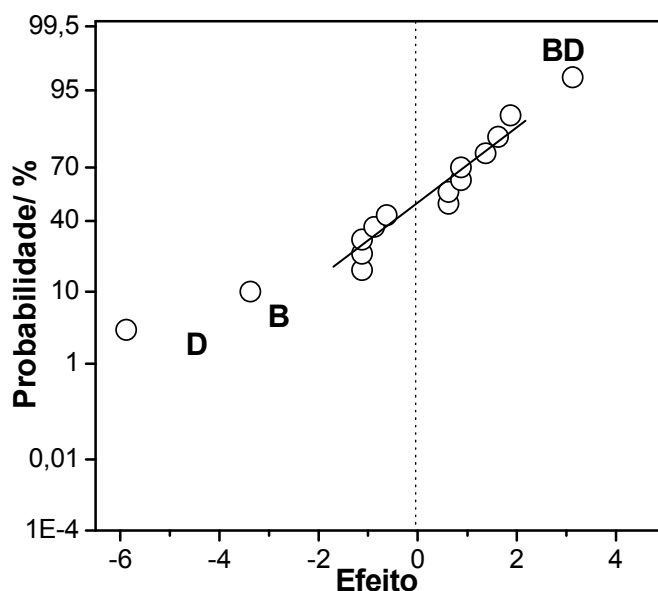


Figura 25: Gráfico normal de estimativas com os resultados dos cálculos dos efeitos para cada uma das respostas.

Analisando o gráfico da Figura 25, a melhor condição experimental corresponde ao experimento 11, que relaciona ambos os fatores, B e D, devido ao maior valor absoluto do efeito. Os resultados obtidos nos experimentos 1 à 8, que foram aqueles realizados com menor vazão de N_2 , indicaram menor taxa de recuperação para os sulfetos, uma vez que o H_2S permaneceu no balão de reação devido à baixa vazão do gás, sendo que a vazão de N_2 é diretamente dependente do arranjo do sistema de extração. No tempo de extração de 30 minutos nem todo o sulfeto é liberado do balão de reação. Portanto pode ser observado que o efeito da interação das variáveis tempo de extração (B) e vazão de N_2 (D) é significativo.

Em relação ao estudo da temperatura, não houve uma influência significativa no sistema de extração e coleta. Este procedimento de avaliação da temperatura foi realizado para verificar a interação na solubilidade do H_2S , uma vez que esse é muito volátil. Desta maneira poderiam ser evitadas possíveis perdas. Acredita-se que este comportamento não foi observado devido à presença da solução TAA.

A partir dos resultados obtidos no planejamento fatorial foram realizados testes de recuperação para uma solução padrão de sulfeto de sódio. Os resultados são

mostrados na Tabela 16. Foram testadas concentrações na mesma ordem de grandeza dos limites LPD e LIRL. A porcentagem de recuperação dos sulfetos variou de 93 a 116 %. Esses resultados são consistentes com valores descritos na literatura (Clesceri *et al.*, 1989) que citam a recuperação para sulfetos em águas variando de 80 a 120 %.

Müeller e colaboradores (1999) relatam que quando trabalharam com baixas concentrações de sulfeto, essas foram susceptíveis à oxidação pelo ar principalmente em elevado pH, ocorrendo efeitos de sorção no corpo do eletrodo e nas paredes da célula eletroquímica. O mesmo não foi observado em nosso estudo. Acredita-se que estes resultados foram possíveis devido aos cuidados, principalmente com o meio inerte e o uso da solução de TAA.

Tabela 16: Estudo da recuperação de sulfetos no sistema de extração, n = 3.

<i>C adicionada de S^{2-} /mol.L⁻¹</i>	<i>C recuperada de S^{2-} /mol.L⁻¹</i>	<i>Recuperação (%)</i>
1×10^{-4}	$1,05 \times 10^{-4} \pm 7,2 \times 10^{-6}$	103 - 116
1×10^{-5}	$1,05 \times 10^{-5} \pm 8,8 \times 10^{-7}$	93 - 114

As concentrações de sulfeto em estudo foram obtidas através do procedimento gráfico fundamentado na equação (8)

$$(V_0 + V_s)10^{\frac{E}{S}} = 10^{\frac{K}{S}} V_0 C_x + 10^{\frac{K}{S}} C_s V_s \quad \text{Equação (8)}$$

Onde:

V_0 = volume inicial da amostra de concentração desconhecida

V_s = volume do padrão adicionado

E = leitura em volts do potencial

K = constante dependente do eletrodo

C_x = concentração desconhecida da amostra

C_s = concentração do padrão

$S = \left(\frac{\beta RT}{nF} \right) \ln 10$ Esse termo é obtido através da curva analítica.

onde:

β = constante dependente do eletrodo assumindo valor igual a 1

R = constantes dos gases

T = temperatura (K)

n = carga do íon a ser detectado

F = constante de Faraday ($9,64853415 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$)

A partir da equação (8) um gráfico de $(V_0 + V_s)10^{E/s}$ contra V_s gera uma reta com coeficiente angular (m) igual a $10^{K/s}C_s$ e uma interseção com o eixo y igual a $10^{K/s}V_0C_x$. A interseção é obtida fazendo-se $y = 0$ (Harris, 2001). Na Figura 26 apresenta-se o gráfico de adição de padrão para uma solução $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. A reta apresentou um coeficiente de correlação linear (R) igual a 0,99995. A interseção apresentou um valor de 0,0344 mL resultando em uma concentração de sulfeto de $9,3 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. A recuperação foi de 93 %.

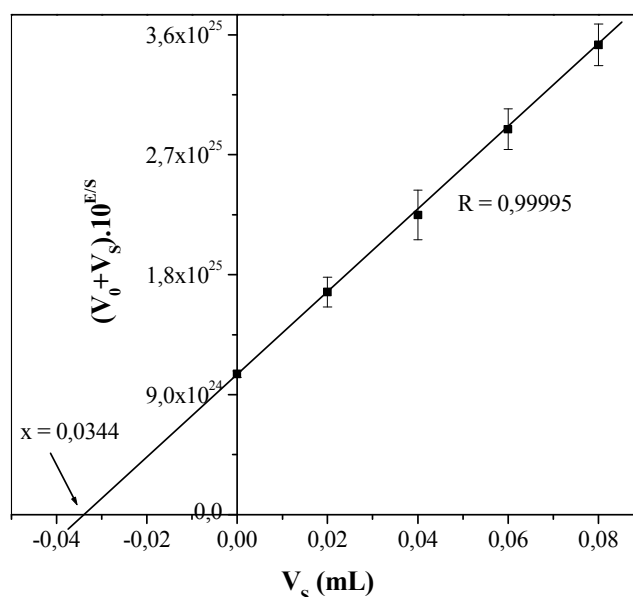


Figura 26: Gráfico de adição de padrão para o teste de recuperação. Número de réplicas ($n = 3$).

Definidas as melhores condições experimentais foi realizada a aplicação do método com as amostras reais de sedimentos coletados nos rios Iraí e Iguaçu – São José dos Pinhais. As extrações e coleta dos sulfetos foram na solução de TAA de concentração $2,41 \times 10^{-5}$ e $5,87 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivamente.

Para uma amostra de sedimento do Rio Iguaçu com massa seca igual a 4 g obteve-se $570,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ em média de SVA, com um desvio padrão de $85,56 \mu\text{mol g}^{-1}$ e um coeficiente de variação de 15,00%. Para a amostra de 7,0 g de sedimento seco do Rio Iraí obteve-se $11,0 \mu\text{mol g}^{-1}$ em média de SVA com um desvio padrão de $0,14 \mu\text{mol g}^{-1}$ e um coeficiente de variação de 1,28%. Os resultados do coeficiente de variação apresentaram-se menores ou iguais a 15%. Com base nestes aspectos, o conjunto de dados pode ser considerado homogêneo e estável de baixa dispersão.

Os resultados obtidos para SVA evidenciam que esses sedimentos possuem características diferentes, sendo representativos de ambientes bastante distintos. Enquanto o Rio Irai tem características de um corpo aquático menos impactado, o Rio Iguaçu – São José dos Pinhais, apresenta níveis elevados de diversos poluentes ambientais, especialmente aqueles associados ao descarte de esgoto (Scheffer *et al.*, 2007, Sodré *et al.*, 2007).

4.2.2 Determinação dos sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) nas amostras de sedimento

Definida a otimização de todo o sistema experimental de extração, fixação e determinação de sulfetos, aplicou-se este procedimento para as amostras de sedimentos coletados nos ambientes pré-estabelecidos.

A concentração de SVA no sedimento é resultante do equilíbrio entre o SVA formado e as perdas devido a oxidação ou difusão. Consequentemente, a concentração de SVA pode variar com estes fatores afetando a matéria orgânica, a razão de redução de SO_4^{2-} e o ambiente redox do sedimento (Fang, *et al.*, 2005). Mesmo ocorrendo a possível variação na concentração de SVA, essa fase é muito importante devido a formação de ligações com as espécies metálicas provenientes do ambiente natural ou de fontes antropogênicas. Essas ligações são formadas e apresentam baixos produtos de solubilidade aprisionando a espécie metálica. Portanto, o ciclo biogeoquímico do enxofre auxilia a compreender a presença ou a ausência de SVA em sedimentos. Em ecossistemas aquáticos o enxofre pode apresentar-se sob várias formas; como íon sulfato (SO_4^{2-}), sulfito (SO_3^{2-}), sulfeto (S^{2-}), gás sulfídrico (H_2S), dióxido de enxofre (SO_2), ácido sulfúrico (H_2SO_4), enxofre elementar (S^0), ou ainda associado aos metais (p.ex., FeS). A presença destas espécies depende principalmente das condições redox do meio e está diretamente associada a processos biológicos com funções específicas de redução e oxidação. A mineralização da matéria orgânica e a presença de sulfatos, em condições anaeróbias, favorecem a formação de sulfetos. Na presença de minerais de ferro ocorre a formação do FeS . Em condições aeróbias, ocorrerá a oxidação, gerando a espécie intermediária S^0 altamente dinâmica, que pode formar outras espécies tais como SO_3^{2-} e SO_4^{2-} , passando da forma de enxofre elementar e chegando a sulfato. As espécies SO_3^{2-} e SO_4^{2-} podem reagir com constituintes presentes na água intersticial e produzir íons de polissulfetos (Yu *et al.*, 2001; Rickard *et al.*, 2005).

Tendo-se conhecimento sobre todas essas questões, a distribuição vertical do SVA foi determinada nas amostras de sedimento, sendo de importância, pois

influencia diretamente no transporte e na partição dos metais entre o sedimento e a água intersticial, fornecendo informações sobre as mudanças nos processos biogeoquímicos.

A Figura 27 mostra os perfis de concentração de SVA. Os perfis estão apresentados em função da profundidade do sedimento. Cada ponto, para cada uma das amostras, representa uma fração de profundidade das amostras de sedimento.

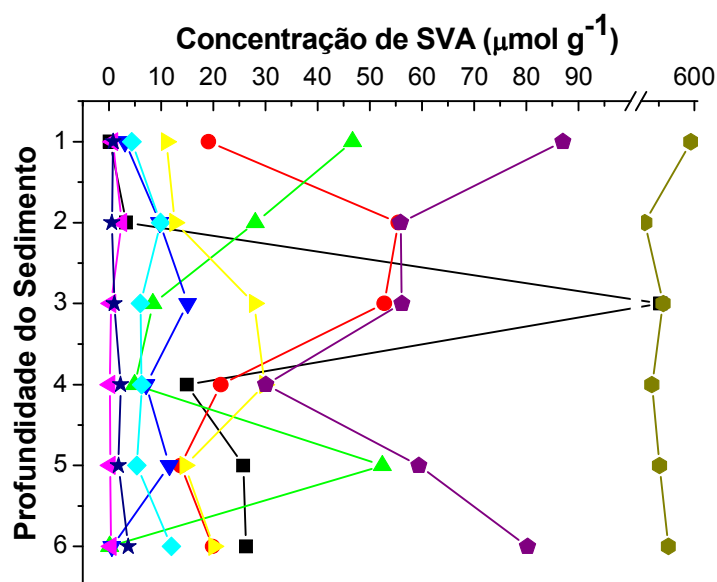


Figura 27: Perfis de concentração média de SVA em função da profundidade para cada fração das amostras de sedimento. ▲ Rio Cercado - CRC; ◆ Rio Curralinho - CRL; ▲ Rio Canguiri - CNG; ■ Reservatório do Iraí – primeira coleta - RSI – 1; ● Reservatório do Iraí – segunda coleta - RSI – 2; ▼ Rio Timbú - TMB; ▲ Rio Iraí - IRI; ● Rio Iguaçu - São José dos Pinhais - IGP; ● Rio Barigui - BRG; ★ Rio Iguaçu Araucária - IAR.

Os resultados expressos na Figura 27 estão numericamente colocados na Tabela 17.

Para situar os valores encontrados de concentração de SVA nas amostras de sedimento desse trabalho, buscou-se fazer um levantamento na literatura das faixas de concentração nos mais diversos ambientes. Fang e colaboradores (2005) estudaram o perfil de testemunhos de sedimento no estuário de Pearl no sul da China. Neste local os autores trabalharam com sete pontos diferentes de coleta. Determinaram as concentrações de SVA por Espectroscopia UV-VIS através da reação do azul de metileno. Obtiveram concentrações de SVA na faixa de 0,01 a 0,48 $\mu\text{mol.g}^{-1}$.

Yu e colaboradores (2001) trabalharam com sedimentos verticais de rios do sul de Taiwan. Foram amostrados três pontos em julho de 1998. O método utilizado para a determinação das concentrações de SVA, foi também a espectroscopia UV-VIS. Obtiveram como resultado concentrações na ordem de 1 a 40 $\mu\text{mol.g}^{-1}$.

Tabela 17: Concentração de SVA ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) em cada fração estudada dos sedimentos. (n=3)

Ambientes	1 Fração	2 Fração	3 Fração	4 Fração	5 Fração	6 Fração
CRC	0,73 \pm 0,11	2,47 \pm 0,01	0,34 \pm 0,23	0,20 \pm 0,03	0,24 \pm 0,05	0,39 \pm 0,05
CRL	4,4 \pm 1,6	10 \pm 2	6,0 \pm 0,8	6,3 \pm 2,3	5,34 \pm 1,34	12 \pm 2
CNG	47,0 \pm 2,5	28,0 \pm 0,6	8,4 \pm 0,3	5,0 \pm 0,1	52,4 \pm 1	0,15 \pm 0,12
RSI - 1	0,22 \pm 0,07	3,3 \pm 0,3	313,5 \pm 97,0	15,0 \pm 0,8	26 \pm 2	26,3 \pm 6,6
RSI - 2	19 \pm 7	55,5 \pm 43,3	53,0 \pm 4,4	21,5 \pm 3,6	14 \pm 9	20 \pm 10
TMB	3,1 \pm 1,0	9,7 \pm 2,8	15 \pm 3	7,15 \pm 1,02	12 \pm 2	0,6 \pm 0,1
IRI	11 \pm 0,1	12,6 \pm 2,8	28 \pm 5	30,0 \pm 0,3	15 \pm 1,4	20,10 \pm 1,28
IGP	570,5 \pm 85,5	183 \pm 6	337,5 \pm 22,0	243,0 \pm 4,2	307,5 \pm 61,5	381 \pm 18
BRG	87,0 \pm 7,4	56,0 \pm 8,4	56 \pm 3	30 \pm 14	59,4 \pm 9,8	80,2 \pm 12,4
IAR	0,80 \pm 0,03	0,57 \pm 0,02	1,05 \pm 0,08	2,24 \pm 0,01	1,83 \pm 0,01	3,7 \pm 0,1

CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

Mackey e colaboradores (1996) coletaram testemunhos verticais do estuário de Brisbane na Austrália. Foram amostrados três pontos de coleta em outubro de 1999. Para a obtenção do H_2S e conseqüente determinação do SVA, utilizaram uma solução de AgNO_3 e posteriormente determinaram a concentração de SVA por gravimetria. As concentrações foram da ordem de 0,33 a 23 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Burton e colaboradores (2006) estudaram os sedimentos estuarinos da Bahia de Moreton na Austrália. Esses sedimentos foram provenientes de dois pontos de coleta. O procedimento experimental foi baseado na extração seqüencial com HCL 6 mol.L^{-1} durante o período de 18 horas sob atmosfera inerte. O H_2S foi fixado em uma solução alcalina de zinco. O ZnS foi quantificado por titulação iodométrica (Hsieh *et al.*, 2002). As concentrações foram obtidas na faixa de 9,9 a 129 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Wilkin e colaboradores (2006) trabalharam com testemunho de sedimentos lacustres superfundo a noroeste de Boston nos EUA. A amostragem foi realizada somente em um único ponto. Os resultados obtidos foram comparados com padrões de referência. A determinação da concentração de SVA foi por titulação coulométrica. Os resultados variaram entre 192 e 3680 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Silva e colaboradores (2002) estudaram os sedimentos do sistema fluvial Tietê-Pinheiros em São Paulo, Brasil. Foram amostrados seis pontos de coleta. A extração do SVA foi realizada durante o período de 30 minutos por uma solução de HCl 1 mol.L^{-1} . O H_2S foi fixado em 50 mL de solução 25 mmol.L^{-1} de NaOH . Essa solução ficou imersa em um banho de gelo. A determinação foi realizada pelo método do azul de metileno e as concentrações obtidas variaram de 0,02 a 2,9 g.kg^{-1} . ($6,3 \times 10^{-4}$ a $9,1 \times 10^{-2}$ $\mu\text{mol.g}^{-1}$). Silvério e colaboradores (2003), no âmbito do Projeto QualiSed,

trabalharam com testemunhos de sedimento de represas ao longo da Bacia do Rio Tietê em São Paulo, Brasil. As concentrações de SVA foram obtidas por espectroscopia UV-VIS a partir da reação do azul de metileno. Obtiveram concentrações de SVA variando de 0,6 a 65 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Através destes relatos pode ser observada a grande variabilidade de ambientes resultando em concentrações distintas de SVA; nota-se que os resultados obtidos neste trabalho concordam em ordem de grandeza com aqueles obtidos em outros trabalhos descritos na literatura.

Os dados mostrados na Tabela 17 evidenciam que os sulfetos estão presentes em todos os perfis estudados, exceto para o sedimento do Rio Cercado entre a terceira e sexta fração; para a sexta fração do Rio Canguiri; para a primeira fração do Reservatório do Iraí – primeira coleta; e para a segunda fração do Rio Iguaçu Araucária. Nessas frações o valor determinado ficou abaixo do limite prático de detecção de 0,6 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. O LPD para a amostra de sedimento foi calculado considerando uma alíquota de 20 mL de solução contendo o SVA para uma massa de 10 g de sedimento. Dessa maneira, os resultados de SVA para as frações descritas acima, foram obtidos através da primeira faixa analítica mostrado na Figura 20.

Analisando os resultados obtidos nota-se que a amostra de sedimento que apresentou a maior concentração de SVA foi a Rio Iguaçu – São José dos Pinhais. Os resultados são elevados principalmente na superfície do sedimento, 570,5 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Nota-se também que este ambiente apresentou as maiores concentrações de SVA em todo o perfil estudado. Entretanto, o mesmo rio, em Araucária, foi o ambiente que apresentou as menores concentrações de SVA, onde a maior concentração foi obtida em maiores profundidades, ou seja, na sexta fração, com 3,73 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ e as menores concentrações junto à interface água-sedimento.

Para os rios a montante da cidade de Curitiba pode-se notar que: a amostra de sedimento do Rio Curralinho apresentou maior concentração de SVA em regiões mais profundas do perfil, de 11,95 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Também houve um aumento de concentração na segunda fração, ou seja, próximo à superfície do perfil, de 9,92 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Para a amostra de sedimento do Rio Timbú nota-se maiores níveis de concentração de SVA em frações intermediárias do perfil, com valores de 15,10 e 9,74 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ respectivamente. No perfil do Rio Iraí a menor concentração de SVA foi junto à superfície do sedimento, de 11,0 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. A amostra do Rio Canguiri, por sua vez, apresentou maiores concentrações de SVA na superfície do sedimento, 46,70 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, sendo que as concentrações diminuíram gradativamente até a quinta fração, onde novamente houve um aumento para níveis de 52,45 $\mu\text{mol.g}^{-1}$.

Considerando as amostras de sedimento do Reservatório do Iraí nota-se que existem diferenças consideráveis entre ambas. A amostra do Reservatório do Iraí – primeira coleta foi retirada próxima à margem do Reservatório em novembro de 2005. A amostragem foi realizada após dois dias seguidos de chuvas; a temperatura da água era de 15,3°C. Nesse sedimento foram observadas as menores concentrações de SVA nas primeiras frações do sedimento, 0,22 e 3,30 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, observa-se na terceira fração, um aumento abrupto, 313,5 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, sendo que novamente a concentração diminuiu no restante do perfil. Já a amostra Reservatório do Iraí – segunda coleta, foi obtida durante um período de prolongada estiagem, no inverno de 2006. A amostragem foi feita no antigo leito de um dos rios que formaram o reservatório, conforme mostra a Figura 28(a)(b). O acesso a este ponto, inclusive, só foi possível devido à prolongada estiagem ocorrida no período, sendo que a área ocupada pelo reservatório estava muito abaixo daquela considerada normal. Os resultados obtidos mostram concentrações mais elevadas de SVA nas frações intermediárias do sedimento, ou seja, segunda e terceira fração, com valores de 55,50 e 52,80 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ respectivamente.

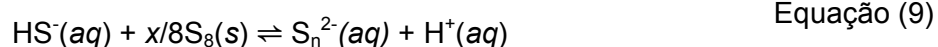


Figura 28(a): Vista geral da área ocupada pelo Reservatório do Iraí no período de estiagem no ano de 2006.



Figura 28(b): Antigo leito de um dos rios formadores do Reservatório do Iraí. Fotografia tirada no período de estiagem no ano de 2006.

As amostras de sedimento do Rio Cercado, Rio Curralinho e do Reservatório do Iraí – primeira coleta, com potenciais redox de +102, +176 e +226 mV, respectivamente, caracterizaram-se como ambientes óxicos. Notou-se também que o pH dessas amostras, tanto no sedimento quanto na AI possui um caráter ácido. Segundo Burton e colaboradores (2006) em ambientes com características mais ácidas pode ocorrer uma oxidação do sulfeto na superfície do sedimento gerando uma espécie intermediária altamente dinâmica, o S_8 , que pode formar outras espécies como SO_3^{2-} e SO_4^{2-} , por oxidação, ou que pode reagir com constituintes presentes na AI, produzindo íons polissulfetos conforme a reação que segue:



Espécies como S^{2-} são muito importantes na formação da pirita $FeS_2(s)$. A pirita não é solúvel na extração ácida a frio utilizada no experimento de determinação do SVA. Este mecanismo pode explicar as menores concentrações de SVA próxima à superfície nestes ambientes.

As amostras de sedimento dos rios Iguaçu – São José dos Pinhais, Barigui e Canguiri apresentaram, respectivamente, as maiores concentrações de SVA na superfície 570,50; 87,05 e 46,70 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ o que possivelmente reflete o impacto causado pelas atividades antrópicas, devido principalmente ao lançamento de esgoto nestas regiões. O ponto de coleta do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais está em uma

região altamente urbanizada que recebe grande aporte antropogênico de contaminantes e nutrientes, principalmente de esgoto, pois está localizada a jusante da Estação de Tratamento de Esgoto de Curitiba (ETE-Belém), assim como dos rios Belém e Bacacheri que cortam o grande centro urbano de Curitiba (Sodré e Grassi, 2007; Sheffer *et al.*, 2007; Prestes *et al.*, 2006). O ponto de coleta do Rio Barigui recebe grande carga de esgoto tanto de origem industrial quanto doméstica, conforme figura 8. O valor de Eh para amostra de sedimento deste rio, -413 mV, sugere uma importante atividade bacteriana no meio, pois apresenta características anóxicas resultando em altas concentrações de SVA.

O ponto de coleta do Rio Canguiri, apesar de localizar-se em uma área de proteção ambiental, está próximo de uma estação elevatória de esgoto da SANEPAR e de várias tubulações clandestinas, conforme mostrado na Figura 29 (a) (b) (c). Essas diferenças nas concentrações de SVA podem ser atribuídas a maior quantidade de matéria orgânica nestes sedimentos, decorrente das atividades antrópicas desenvolvidas nestas regiões.



Figura 29(a): Rio Canguiri. Tubulações clandestinas de esgoto.



Figura 29(b): Rio Canguiri. Tubulações clandestinas de esgoto.



Figura 29(c): Estação elevatória de esgoto nas margens do Rio Canguiri.

Na Tabela 18 estão mostrados os dados de coeficiente de variação (CV) para as determinações de SVA. O coeficiente de variação é uma medida de dispersão que se presta para a comparação de distribuições diferentes. Dispersões relativamente elevadas no CV são permitidas de acordo com a literatura. A literatura descreve que essas dispersões são aceitáveis devido à grande heterogeneidade vertical e longitudinal em sedimentos em um ambiente aquático (Silvério, 2003).

Tabela 18: Coeficiente de variação (CV) do SVA em cada fração estudada dos sedimentos.

<i>Ambientes</i>	<i>1 Fração</i>	<i>2 Fração</i>	<i>3 Fração</i>	<i>4 Fração</i>	<i>5 Fração</i>	<i>6 Fração</i>
CRC	15,22	0,28	67,00	16,11	20,37	14,41
CRL	47,50	18,25	13,94	36,98	25,00	13,61
CNG	5,45	2,27	3,85	1,87	1,75	80,61
RSI - 1	34,63	10,52	30,90	5,20	6,87	25,27
RSI - 2	35,54	77,98	8,30	16,81	65,46	48,32
TMB	32,78	28,46	18,73	14,24	18,29	13,31
IRI	1,29	21,80	18,53	1,18	9,69	6,33
IGP	15,00	3,09	6,50	1,74	20,00	4,65
BRG	8,53	15,18	4,91	46,83	16,43	15,42
IAR	3,26	3,24	7,37	0,63	0,39	2,46

CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

Os sedimentos avaliados nesse trabalho podem ser classificados segundo três tipos de perfis de distribuição vertical de SVA (van der Berg *et al.* 2001, 1998; Aller *et al.* 1978). O primeiro tipo de perfil é caracterizado por uma concentração de SVA máxima entre 4 e 6 cm, com valores que diminuem com a profundidade até atingirem concentrações constantes, muitas vezes não detectáveis. O segundo tipo de perfil possui maiores concentrações de SVA na superfície do sedimento; as concentrações vão diminuindo gradualmente com a profundidade, podendo, contudo, ocorrer valores máximos em profundidades intermediárias. Estes máximos são conseqüências, possivelmente, da bioturbação, que é um processo provocado por organismos bentônicos formando “buracos”, ou seja, canais de diferentes formas e tamanhos, em sedimentos não-consolidados, resultando no transporte de nutrientes e contaminantes para regiões mais profundas do sedimento e na conseqüente degradação microbiológica dos mesmos (Meysman *et al.*, 2005). No caso em específico, as espécies de enxofre acabam sofrendo redução de sulfato a sulfeto e conseqüentemente aumentando os níveis de SVA. O terceiro tipo de perfil ocorre quando o sedimento tem menores concentrações de SVA na superfície e estas aumentam com a profundidade. Na Figura 30 tem-se genericamente os três tipos de perfis encontrados.

Neste trabalho, observando o resultado de concentração de SVA, nota-se que as amostras apresentaram comportamentos distintos, característicos dos três tipos de perfis descritos anteriormente. A Tabela 19 mostra as amostras que são representativas para cada um dos perfis identificados.

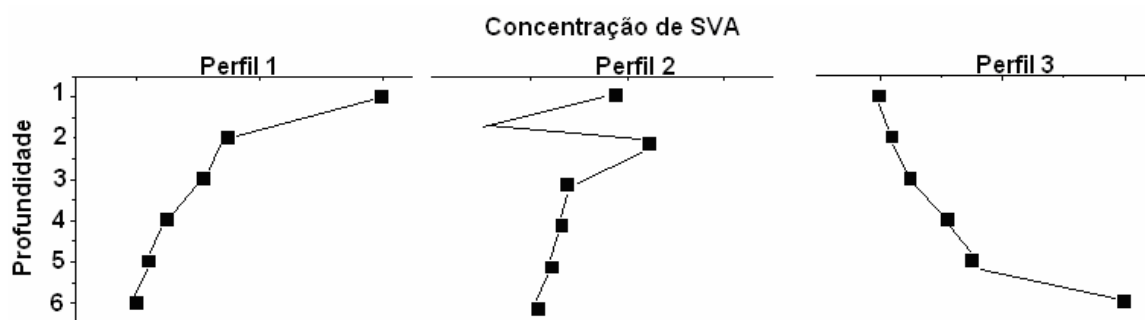


Figura 30: Tipos de perfis encontrados em sedimentos.

Tabela 19: Classificação das amostras de sedimento segundo os tipos característicos de perfis de distribuição vertical para SVA.

<i>Perfil 1</i>	<i>Perfil 2</i>	<i>Perfil 3</i>
CRC	RSI – 1	IAR
IGP	CRL	
RSI - 2	TMB	
	IRI	
	CNG	
	BRG	

CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

Nas amostras pertencentes ao primeiro tipo de perfil apresentaram pequenas inclinações e um pico de concentração poucos centímetros abaixo da interface água-sedimento. Segundo van der Berg e colaboradores (2001) estes perfis são característicos de processos deposicionais não estacionários, com instabilidades durante a deposição, como por exemplo, mudanças no tamanho de partículas, na permeabilidade e porosidade. Estes processos devem ocorrer, principalmente, devido à difusão do oxigênio da água subjacente para os sedimentos da superfície provocando a oxidação das espécies de sulfeto presentes (van der Berg *et al.*, 1998).

Embora o conhecimento da natureza de um sedimento, especialmente com relação aos sulfetos, seja de fundamental importância para a compreensão da especiação química de metais neste compartimento, esta informação não tem sido suficiente para explicar a toxicidade de sedimentos. Ao contrário, o conhecimento da presença de sulfetos tem sido uma ferramenta importante para se explicar a ausência de toxicidade observada em sedimento contendo elevadas concentrações de metais (U.S. EPA, 2000).

4.2.3 Otimização das temperaturas de pirólise para a determinação dos metais

A programação de temperatura para o equipamento de absorção atômica com atomização em forno de grafite (EAAFG) é geralmente formada por sete estágios de temperatura. Os três primeiros estágios referem-se a secagem, da quarta à quinta etapa tem-se a pirólise, a sexta é referente à etapa de atomização e a última representa a temperatura de limpeza do tubo de grafite. Portanto, para obtenção da curva de temperatura de pirólise utiliza-se inicialmente o programa de temperatura descrito no manual do aparelho de Absorção Atômica. O estudo das temperaturas de pirólise tem o objetivo principal de avaliar o efeito de diferentes condições de aquecimento sobre o sinal de absorbância de um extrato proveniente do sedimento, pois devido a complexidade da matriz, nesse caso, esta pode influenciar na medida de absorção atômica. Um exemplo é a determinação de chumbo por EAAFG, que pode sofrer interferências espectrais e não espectrais, dependendo da presença de concomitantes e na alta volatilidade deste metal. A maioria destas interferências é eliminada empregando temperaturas adequadas em um tubo de grafite pirolítico; porém o uso de modificadores químicos pode remover as interferências da matriz (Skoog *et al.*, 2002).

Os resultados de absorbância foram obtidos para cada uma das condições de aquecimento estudadas. Desta maneira, foi construída uma curva de pirólise para cada metal em estudo. As temperaturas de pirólise são usadas para remover a maioria dos componentes da matriz e interferentes, sem o risco de perdas do analito antes da etapa de atomização. Todos os experimentos de otimização da temperatura foram conduzidos em tubos de grafite pirolítico. A Figura 31 mostra as curvas de pirólise para os metais cobre, cádmio, zinco, níquel e chumbo.

Avaliando cada uma das curvas demonstradas na Fig. 31, pode-se dizer que o cádmio, na presença do modificador químico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), apresentou maior sensibilidade na temperatura de 600°C , na qual a absorbância apresentou um valor de 0,0437. A finalidade de utilizar um modificador químico foi tornar o cádmio menos volátil, possibilitando a separação térmica mais eficiente dos concomitantes da matriz da amostra antes da etapa de atomização (Pereira Filho *et al.*, 2002). Nesse experimento a temperatura de atomização utilizada foi de 2.200°C .

Procedeu-se da mesma maneira para o chumbo, pois este metal apresenta a mesma característica do cádmio em relação à volatilidade. Observando a curva de pirólise para o chumbo, na Figura 31, nota-se o maior sinal de absorbância na

temperatura de 500°C. A temperatura de atomização utilizada neste experimento foi de 2.400°C.

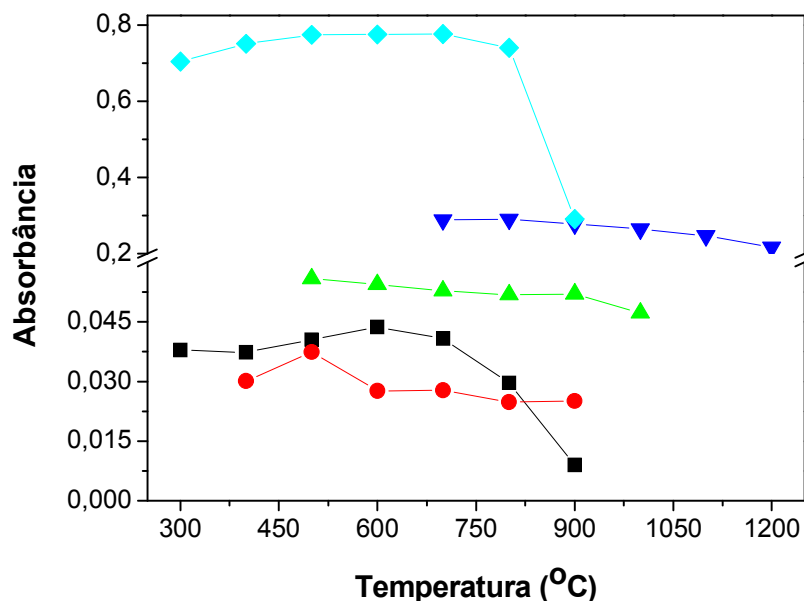


Figura 31: Curvas de pirólise para os metais: Zn ◆, Ni ▼, Cu ▲, Cd ■, Pb ●.

Segundo Acar e colaboradores (2005), que estudaram o efeito causado pelos modificadores químicos frente às temperaturas de pirólise, uma mistura de modificadores produz um efeito positivo adicional na estabilização dos analitos. Este efeito é observado para elementos como o chumbo e o cádmio, que podem ser perdidos facilmente durante a determinação por absorção atômica. Desta maneira é bastante interessante o uso de um programa de temperatura adequado e a presença de modificadores químicos. Este problema não acontece com os demais metais em estudo (Pereira Filho *et al.*, 2002). Essa situação foi observada nos primeiros estudos para a determinação do cádmio. Foi realizada uma curva de pirólise na ausência do modificador químico na faixa de temperatura de 300 a 600°C. A Figura 32 mostra a curva de pirólise para o cádmio na ausência do modificador químico. Nota-se que entre as temperaturas de pirólise estudadas ocorreu uma queda de absorbância, indicando que neste experimento a melhor temperatura de pirólise foi 300°C. A baixa estabilidade apresentada deve-se à falta do uso de um modificador químico e ao tipo do tubo de grafite. O tubo de grafite utilizado neste experimento foi um tubo de alta densidade. É um material que após sucessivos ciclos de aquecimento torna-se poroso. Outro motivo aparente foi à influência do tipo de ácido utilizado na extração dos metais na amostra de sedimento. Plascik e colaboradores (2001) relataram que a instabilidade na determinação de cádmio é influenciada pela presença de ácido clorídrico. A presença de ácido nítrico ou a mistura dos dois ácidos, contudo, não

interfere na medida. Entretanto, em função do efeito de matriz, um elevado sinal de fundo e uma perda do sinal atômico foram observados. Isto pode ser atribuído a maior volatilidade do elemento durante a etapa de pirólise, onde ocorre a eliminação da matriz resultando no arraste do analito na ausência de um modificador químico.

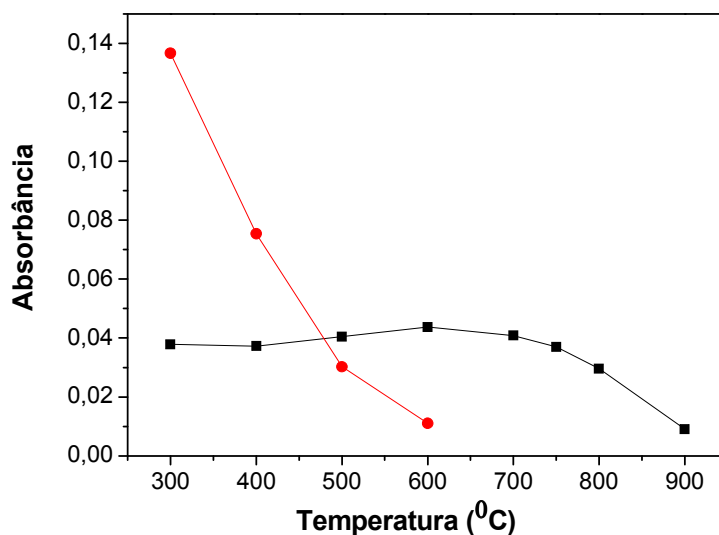


Figura 32: Curva de pirólise para o cádmio. Efeito causado pelo modificador químico na resposta analítica. Ausência de modificador Cd ●, Presença do modificador Cd ■.

No estudo de temperatura de pirólise para o cobre avaliou-se o efeito na faixa de temperatura de 500 a 1.000°C. Na curva de pirólise para o cobre, na Fig. 31, nota-se que quanto maior a temperatura ocorre um decréscimo do sinal de absorbância. Na temperatura de 500°C a absorbância foi de 0,0558. Entretanto, entre as temperaturas de 600 e 900°C ocorre uma pequena perda de absorção de energia. Na temperatura de 1000°C, ocorre uma pequena queda na absorbância. Desta maneira, a temperatura que corresponde a melhor resposta de absorbância foi de 500°C.

Considerando o estudo da temperatura de pirólise para o níquel pode ser notado que duas temperaturas apresentaram os melhores sinais de absorção. Essas temperaturas foram 700°C e 800°C. A temperatura de 800°C correspondeu à absorbância de 0,2909 e na temperatura de 700°C, o sinal foi de 0,2882. Como a diferença de resposta de absorbância foi pequena, escolheu-se a temperatura de 700°C. Após a temperatura de 800°C, observou-se uma queda contínua no sinal de absorbância com o aumento da temperatura de pirólise.

A curva de pirólise para o zinco foi estudada na faixa de temperatura de 300 a 900°C. Nota-se na curva da Fig. 31 que as temperaturas entre 500 e 700°C resultaram os melhores sinais ocorrendo pequenas diferenças na resposta de absorbância. Desta maneira, a temperatura escolhida para todo o trabalho experimental foi de 500. Após a

temperatura de 800°C, houve uma queda significativa no sinal de absorbância de 0,7400 para 0,2908.

As temperaturas de atomização utilizadas nesses experimentos, para os metais, cobre, níquel e zinco foram respectivamente: 2300, 2500, 1800°C. É importante ressaltar que as temperaturas de atomização não foram estudadas devido à semelhança nos sinais de absorbância já descritos no manual do equipamento.

Depois de conhecidas e estabelecidas as melhores condições de pirólise, foram realizadas as determinações das espécies metálicas. As determinações foram obtidas através do procedimento experimental de extração do SVA de cada amostra de sedimento.

4.2.4 Determinação dos metais extraídos simultaneamente (MES) nas amostras de sedimento

Conhecer a concentração dos metais extraídos simultaneamente aos sulfetos volatilizáveis por acidificação, no sistema aquático, é muito importante. É importante do ponto de vista da relação do equilíbrio de partição que resulta na compreensão sobre a biodisponibilidade destas espécies.

Nos sistemas aquáticos o sedimento é o compartimento que apresenta a maior fração de espécies metálicas. Zheng e colaboradores (2008) relatam que mais de 90% das espécies metálicas encontradas em sistemas aquáticos está no material particulado em suspensão e também nos sedimentos.

As espécies metálicas podem aportar nos sistemas aquáticos por vários caminhos como, por exemplo, através de descargas de efluentes domésticos e industriais, pelo escoamento urbano e agrícola e também pela deposição atmosférica. A distribuição dos metais em sedimentos está diretamente ligada ao nível de urbanização, evidenciando o impacto antropogênico causado nos ecossistemas (Zheng *et al.*, 2008).

As determinações foram baseadas em curvas analíticas utilizando soluções padrão para cada metal. Todos os coeficientes de correlação lineares foram acima de 0,99 atestando a eficiência do procedimento. A tabela 20 mostra os resultados de algumas das curvas analíticas realizadas para a determinação dos metais.

Os limites de detecção e quantificação para as determinações dos metais estão apresentados na Tabela 21. Os valores referem-se, respectivamente, a três vezes e a dez vezes o desvio padrão de dez leituras de controle.

Tabela 20: Curvas analíticas utilizadas para a determinação dos metais.

<i>Metais</i>	<i>Padrões (ppb)</i>	<i>Absorbância</i>	<i>Curva Analítica</i>
Pb	4	0,0455	A = 0,00581+0,01002.X R = 0,99997
	12	0,1268	
	20	0,2058	
Cu	1	0,0011	A = 0,00432-0,00495.X R = 0,99668
	3	0,0096	
	5	0,0209	
Ni	2	0,0060	A = 0,00656-0,00595.X R = 0,99894
	6	0,1426	
	10	0,2314	
Cd	0,1	0,0516	A = 0,00702+0,4495.X R = 0,99998
	0,3	0,1426	
	0,5	0,2314	
Zn	0,2	0,0400	A = 0,01807-0,278.X R = 0,99926
	0,6	0,1438	
	1,0	0,2624	

A = absorbância (adimensional)

Tabela 21: Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para as amostras de sedimento determinadas no EAAFG.

	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>
<i>LD</i>	0,00453	0,009	0,150	0,5084	0,0015
<i>LQ</i>	0,0151	0,03	0,501	1,6987	0,0050

O resultado de concentração média dos metais zinco, cobre, chumbo, níquel e cádmio para os perfis das amostras de sedimentos estão mostradas nas Figuras 33, 34, 35, 36 e 37. Os gráficos expressam a concentração do metal em função da profundidade. Os gráficos das Figs. 33, 34, 35, 36 e 37 também apresentam linhas pontilhadas na posição vertical que representam os VGQS. Esses VGQS são Valores Guia de Qualidade de Sedimentos, "*Sediment Quality Values*", criados pela Agência Canadense de Fiscalização e Controle Ambiental. São valores de referência que consideram bancos de dados biológicos e químicos de efeitos e não-efeitos biológicos em sedimentos. Delineado por estes valores de qualidade de sedimentos, foram estabelecidos dois valores limites para definir faixas de concentrações. Essas faixas de concentração estabelecem níveis de contaminação ou não no sedimento. A sigla TEL (*Threshold Effect Level*) significa um nível limiar de efeito, ou seja, abaixo deste limite nenhum efeito tóxico ocorre. O outro nível é denominado pela sigla PEL

(*Probable Effect Level*), representa o nível provável de efeito tóxico (EPA, 2005; Almeida, 2003, Environment Canadá, 1999).

Os resultados também foram comparados com concentrações de espécies metálicas em um folhelho geológico. Um folhelho geológico pode ser definido como um sedimento muito antigo, originado de rochas expostas ao intemperismo e erosão, sendo os sedimentos detriticos depositados em áreas baixas e planas dos continentes e oceanos. Com o acúmulo dos depósitos sedimentares, os mais antigos vão sendo soterrados em profundidade, ocorrendo então a diagênese, ou litificação. Em virtude da granulação muito fina, as rochas são muito suscetíveis a rearranjos mineralógicos, originando alguns minerais autigênicos, isto é, grupos de minerais formados durante a sedimentação ou na fase de diagênese precoce, podendo então indicar as condições físico-químicas dos ambientes de sedimentação (Suguio, 1980). As concentrações de metais encontradas em folhelhos geológicos são utilizadas como média mundial para amostras de sedimentos, pois os níveis encontrados são considerados de origem natural. São formados em regiões muito profundas dos sedimentos e considera-se que nessa região não ocorra contaminação. Desta maneira as concentrações de metais em folhelhos servem como valores de referência e foram descritas por Turekian; Wedpohl (1961). Estes valores foram tomados como referência global para muitos trabalhos relatados na literatura (Passos, 2005; Zhou, *et al.*, 2004; Baptista Neto, *et al.*, 2000; Hakanson, 1980).

Na Tabela 22 estão sumarizadas as concentrações dos metais baseado nos VGQS canadenses, e nos valores globais de folhelhos.

Em geral os metais que apresentaram as maiores concentrações foram o chumbo e o zinco e as menores concentrações foram observadas para o cádmio. Também pode ser observado que existe uma clara diferença de concentração dos metais dependendo da região estudada.

Tabela 22: Tabela comparativa entre valores guia de qualidade e valores de referência para metais em sedimentos, com base no peso seco.

<i>Metais</i>	<i>TEL ($\mu\text{g g}^{-1}$)</i>	<i>PEL ($\mu\text{g g}^{-1}$)</i>	<i>SEL ($\mu\text{g g}^{-1}$)</i>	<i>Folhelhos ($\mu\text{g g}^{-1}$)</i>
Zn	123,1	315,0	820,0	95,0
Cu	35,7	197,0	110,0	45,0
Pb	35,0	91,3	250,0	20,0
Ni	18,0	35,9	75,0	68,0
Cd	0,60	3,53	10,0	0,30

4.2.4.1 Zinco nas Amostras de Sedimento

A Figura 33 mostra os perfis de concentração para o zinco em todas as amostras de sedimento. O zinco foi o metal que se apresentou em maiores concentrações nos sedimentos, juntamente com o chumbo.

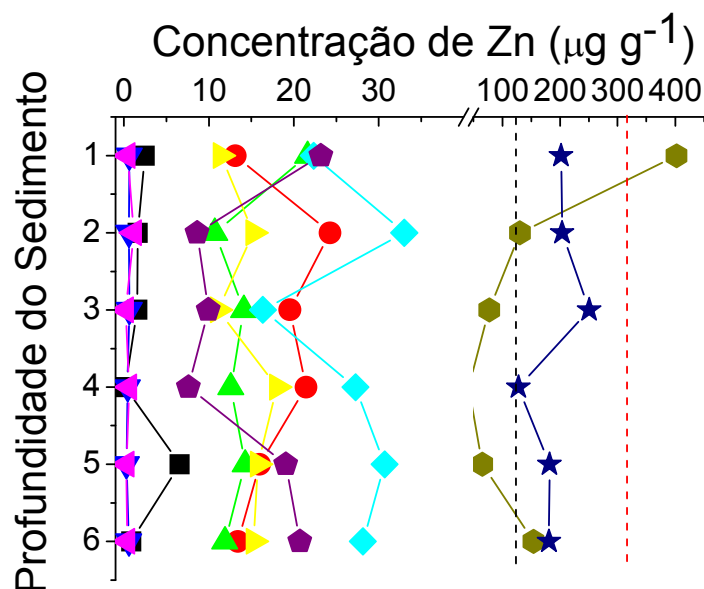


Figura 33: Perfis de concentração média de zinco em ($\mu\text{g g}^{-1}$) com base no peso seco em cada fração das amostras de sedimento. ■ RSI - 1; ● RSI - 2; ▲ CNG; ▼ TMB; ◆ CRL; ◀ CRC; ▶ IRI; ◆ IGP; ★ IAR; ◆ BRG. VGQS canadense: -----TEL e - - - - - PEL.

Avaliando a concentração de zinco nos rios pertencentes à área de proteção ambiental nota-se que a amostra de sedimento do Rio Curralinho foi o ambiente que apresentou a maior concentração de zinco em todo o perfil estudado variando de 16,4 a 33,0 $\mu\text{g g}^{-1}$. A concentração na superfície do sedimento foi de 22,4 $\mu\text{g g}^{-1}$. Na amostra de sedimento do Rio Canguiri notou-se uma concentração de 21,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ de zinco na superfície do sedimento. No restante do perfil da amostra de sedimento, os valores foram praticamente constantes variando de 10,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ na segunda fração, próximo à superfície a 11,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ na sexta fração, ou seja, na região mais profunda. O sedimento do Rio Iraí apresentou concentrações que variaram na faixa de 11,1 à 18,0 $\mu\text{g g}^{-1}$. Nas camadas mais profundas a concentração foi de 15,3 $\mu\text{g g}^{-1}$. As menores concentrações de zinco foram para as amostras de sedimento dos rios Timbú e Cercado. A amostra do Rio Timbú apresentou 0,63 $\mu\text{g g}^{-1}$ na superfície do sedimento e o restante do perfil apresentou valores praticamente constantes. Na amostra do Rio Cercado determinou-se 0,42 $\mu\text{g g}^{-1}$ na superfície do sedimento. As concentrações

variaram de 0,2 à 1,2 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo que 1,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ representa a segunda fração estudada, próxima à superfície do sedimento.

Avaliando as amostras do Reservatório do Iraí, nota-se que as maiores concentrações de zinco foram obtidas na amostra relativa à segunda coleta. Nesta amostra as concentrações variaram entre 13,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 24,3 $\mu\text{g g}^{-1}$. Entretanto, na amostra referente à primeira coleta as concentrações de zinco variaram de 0,14 à 6,58 $\mu\text{g g}^{-1}$.

De todas as amostras avaliadas aquela que apresentou a maior concentração de zinco foi do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais. Os resultados são elevados na superfície do sedimento, 402,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ e no restante do perfil as concentrações variaram na faixa de 49,0 à 154,4 $\mu\text{g g}^{-1}$. A amostra do Rio Iguaçu Araucária apresentou um perfil com concentrações variando na ordem de 128,0 à 250,7 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Todos estes resultados foram comparados com os VGQS e para o metal zinco os valores de TEL e PEL são respectivamente 123,1 e 315,0 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Considerando os Valores de qualidade de sedimentos estabelecidos pelo órgão ambiental canadense, nota-se que a amostra do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais apresentou teores de zinco acima do limite de PEL na superfície. A segunda e sexta frações do perfil apresentaram teores de zinco acima do limite de TEL. No Rio Iguaçu Araucária nota-se que todo o perfil apresentou concentrações acima de TEL, mas nenhuma fração apresentou níveis acima do PEL. Estes resultados evidenciam o efeito da urbanização nestes ambientes. Pode-se dizer que o zinco presente é de origem antropogênica. Uma das possíveis fontes de aporte de zinco é através das águas de drenagem. Nas águas de drenagem geralmente são encontrados os maiores teores para o zinco, com valores que podem variar de 20 a 5.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Barret *et al.*, 1998; Lee e Bang, 2000; Wu *et al.*, 1998). Outra fonte de aporte de zinco é o descarte de efluentes domésticos, na forma de esgoto. Segundo Araújo e colaboradores (2005), que estudaram as formas e a biodisponibilidade do zinco presente em lodos de esgoto, este é um dos metais que se apresenta em maior quantidade neste tipo de matriz (Araújo *et al.*, 2005).

Além de comparar os resultados obtidos com os Valores de qualidade estabelecidos pela Agência Canadense, os teores de zinco de todas as amostras foram comparados com teores de metais presentes em folhelhos geológicos. A média para o zinco total encontrado em folhelhos é de 95 $\mu\text{g g}^{-1}$. Avaliando os resultados obtidos nas amostras de sedimento, nota-se que somente o Rio Iguaçu nos pontos de coleta de São José dos Pinhais e Araucária apresentou concentrações acima da média estabelecida.

4.2.4.2 Cobre nas Amostras de Sedimento

A Figura 34 mostra os perfis de concentração para o cobre em todas as amostras de sedimento.

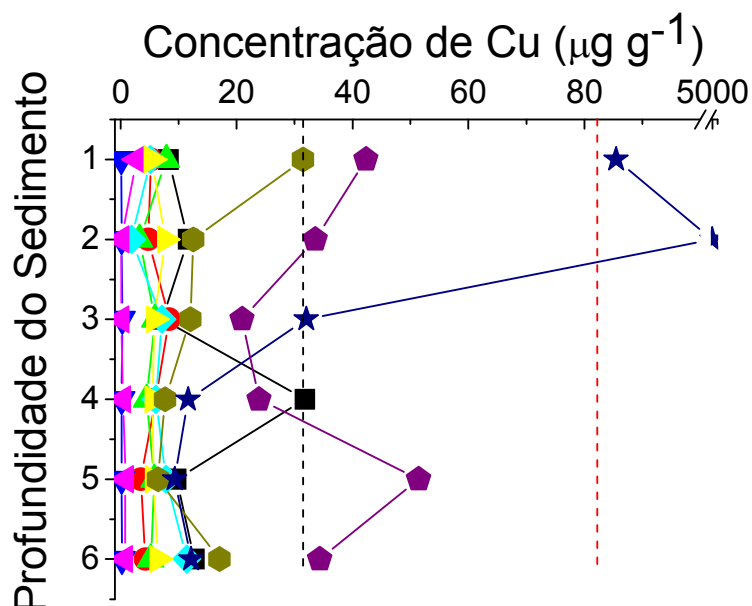


Figura 34: Perfis de concentração média de cobre em ($\mu\text{g g}^{-1}$) com base no peso seco em cada fração das amostras de sedimento. ■ RSI - 1; ● RSI - 2; ▲ CNG; ▼ TMB; ◆ CRL; ◆ CRC; ▼ IRI; ◆ IGP; ★ IAR; ◆ BRG. VGQS canadense: -----TEL e ----- PEL.

Considerando os resultados obtidos nas amostras de sedimento dos rios pertencentes à APA do Iraí, o ambiente que apresentou as maiores concentrações de cobre foi o Rio Canguiri, $7,9 \mu\text{g g}^{-1}$. Essa concentração foi determinada na superfície do sedimento. No restante do perfil as concentrações de cobre foram praticamente constantes, variando na faixa de $3,3$ a $5,9 \mu\text{g g}^{-1}$. O Rio Curralinho apresentou $11,4 \mu\text{g g}^{-1}$ de cobre na fração mais profunda e $5,2 \mu\text{g g}^{-1}$ na superfície do sedimento. A amostra do Rio Iraí apresentou um perfil constante, sendo que a segunda fração apresentou a maior concentração, de $7,7 \mu\text{g g}^{-1}$. A amostra do Rio Cercado apresentou um perfil variando de $0,1$ à $2,8 \mu\text{g g}^{-1}$. A concentração de $2,8 \mu\text{g g}^{-1}$ de cobre foi detectada na superfície do sedimento. A amostra do Rio Timbú foi aquela que apresentou as menores concentrações de todos os ambientes estudados. O perfil apresentou, junto à superfície, $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$. O restante do perfil apresentou valores que ficaram praticamente constantes.

A amostra Reservatório do Iraí – primeira coleta apresentou maiores concentrações de cobre, quando comparada com a amostra Reservatório do Iraí – segunda coleta. As concentrações foram da ordem de $7,2 \mu\text{g g}^{-1}$ à $12,8 \mu\text{g g}^{-1}$. Já para a amostra Reservatório do Iraí – segunda coleta os valores variaram de $3,5$ à $8,4 \mu\text{g g}^{-1}$.

Em áreas mais urbanizadas como a região do Rio Iguaçu - São José dos Pinhais pode-se observar que o perfil apresentou $31,5 \mu\text{g g}^{-1}$ de cobre junto à superfície do sedimento. Da mesma maneira nota-se para a amostra do Rio Iguaçu Araucária, um valor de $85,51 \mu\text{g g}^{-1}$. O mesmo ocorre para a amostra de sedimento do Rio Barigui, que apresentou elevadas concentrações junto à superfície, sendo que na primeira fração foi de $42,3 \mu\text{g g}^{-1}$ e na segunda fração $4946,9 \mu\text{g g}^{-1}$ sendo o ambiente que apresentou as maiores concentrações de cobre em relação a todos os ambientes em estudo.

Considerando os valores de TEL e PEL, respectivamente de $35,7$ e $197 \mu\text{g g}^{-1}$ para o cobre, observou-se que todas as amostras de sedimento provenientes da APA do Iraí, incluindo o Reservatório, apresentaram valores abaixo da concentração mínima estabelecida pelo órgão ambiental Canadense. Ao contrário, o Rio Barigui, localizado a jusante apresentou valores acima do TEL na superfície do sedimento, $42,3 \mu\text{g g}^{-1}$ e também na quinta fração estudada, mas nenhuma concentração acima do PEL. A amostra do Rio Iguaçu – Araucária apresentou na primeira fração valores acima do TEL e na segunda fração uma concentração muito acima do PEL, cem vezes a mais em relação aos valores de TEL e PEL. Segundo o valor guia SEL, os sedimentos nestas frações podem ser considerados fortemente poluídos e espera-se efeito adverso para a maioria dos organismos, o que representa um fato preocupante (Burton, 2002). Entretanto na amostra do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais as concentrações foram abaixo do estabelecido pelo órgão canadense, mas pode-se observar um maior enriquecimento junto à superfície do sedimento.

Os valores de referência globais em folhelhos geológicos para o cobre são em média $45,0 \mu\text{g g}^{-1}$. Levando em consideração esse valor de referência, nota-se como já constatado que o sedimento do Rio Iguaçu Araucária excedeu esta concentração, bem como o Rio Barigui na quinta fração estudada.

Para os rios localizados a jusante da Cidade de Curitiba nota-se que a presença de cobre é devido a fontes antropogênicas. Dentre das fontes antropogênicas de cobre pode ser incluída a emissão atmosférica, a drenagem urbana e agrícola e aporte de efluentes como excretas de animais e humanos na forma de esgoto (WHO, 1998; ATSDR, 1990).

4.2.4.3 Chumbo nas Amostras de Sedimento

A Figura 35 mostra os perfis de concentração para o chumbo em todas as amostras de sedimento.

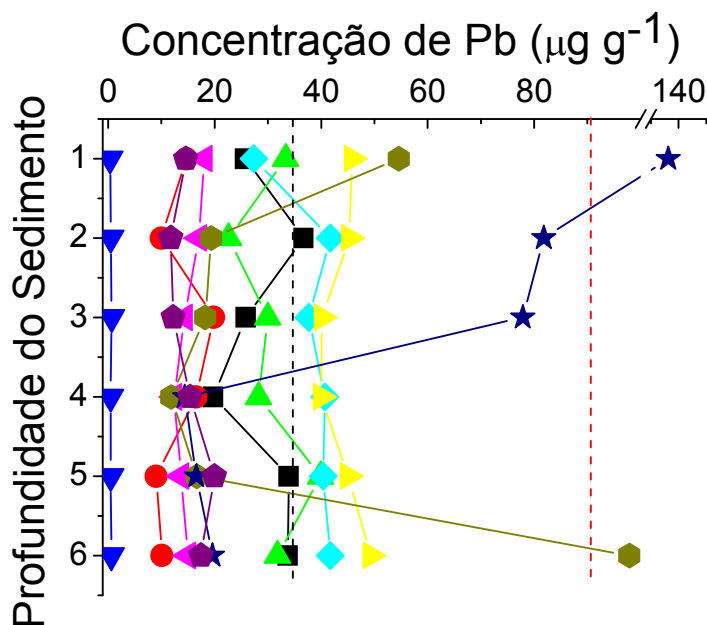


Figura 35: Perfis de concentração média de chumbo em ($\mu\text{g g}^{-1}$) com base no peso seco em cada fração das amostras de sedimento. ■ RSI - 1; ● RSI - 2; ▲ CNG; ▼ TMB; ◆ CRL; ◆ CRC; ▲ IRI; ◆ IGP; ★ IAR; ★ BRG. VGQS canadense: -----TEL e ----- PEL.

Na região da APA do Iraí nota-se que a amostra do Rio Iraí foi aquela que apresentou as maiores concentrações de chumbo. As concentrações variaram na ordem de 40 a $49,3 \mu\text{g g}^{-1}$. O perfil foi praticamente constante, sendo que na superfície a concentração foi de $45,8 \mu\text{g g}^{-1}$ e na fração mais profunda $49,3 \mu\text{g g}^{-1}$. O mesmo padrão foi observado para a amostra do Rio Canguiri onde as concentrações variaram de 22,6 a $39,9 \mu\text{g g}^{-1}$, sendo que a concentração de $39,9 \mu\text{g g}^{-1}$ foi detectada na quinta fração estudada. Para todo o perfil do Rio Curralinho foram observadas as maiores concentrações nas camadas mais profundas do sedimento. A concentração foi de $27,4 \mu\text{g g}^{-1}$ na superfície do sedimento e o restante do perfil apresentou concentrações praticamente constantes, onde a maior concentração, de $41,7 \mu\text{g g}^{-1}$, foi determinada na sexta fração, sendo muito similar a concentração obtida na segunda fração estudada, $41,7 \mu\text{g g}^{-1}$. Estas maiores concentrações detectadas demonstram a importância do estudo do sedimento em frações mais profundas, constituindo um registro histórico do processo de aporte destes metais, nesta região. A amostra do Rio Cercado apresentou a maior concentração junto à superfície do sedimento, $18,0 \mu\text{g g}^{-1}$. De todos os tributários do Reservatório do Iraí, o Rio Timbú foi o ambiente que

apresentou as menores concentrações de chumbo, variando entre 0,4 à 0,7 $\mu\text{g g}^{-1}$. Essas concentrações possivelmente são de origem mineralógica.

A amostra Reservatório do Iraí – primeira coleta apresentou concentrações variando entre 19,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ à 36,7 $\mu\text{g g}^{-1}$. Enquanto a amostra da segunda coleta apresentou menores concentrações, que variaram de 9,1 à 19,8 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Na amostra de sedimento do Rio Barigui observou-se concentrações muito próximas daquela constatadas para o Rio Cercado. As maiores concentrações foram observadas nas camadas mais profundas. Observou-se na quinta fração uma concentração de 20,0 $\mu\text{g g}^{-1}$. Para a amostra do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais notou-se a maior concentração na camada mais profunda, 97,9 $\mu\text{g g}^{-1}$. A amostra do Rio Iguaçu Araucária apresentou uma concentração de 136,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ junto à superfície do sedimento. O restante do perfil variou entre 81,8 e 14,4 $\mu\text{g g}^{-1}$, nota-se uma diminuição da concentração da camada superficial até as camadas mais profundas do sedimento.

Os valores descritos para TEL e PEL, para o chumbo, são 35,0 e 91,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente. Com base nos VGQS pode-se inferir que; para as amostras da APA do Iraí notou-se que o sedimento do Rio Iraí apresentou em todo o perfil concentrações acima de TEL, bem como para o Rio Curralinho, com exceção da primeira fração, onde todas as outras excederam a concentração de TEL. O sedimento do Rio Canguiri apresentou na quinta fração uma concentração um pouco acima do que aquela estabelecida para TEL. Na amostra Reservatório do Iraí – primeira coleta, a segunda fração excedeu a concentração de TEL.

A amostra de sedimento do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais apresentou valores acima de TEL junto à superfície. Na sexta fração observou-se uma concentração que excedeu o valor estabelecido de PEL. A amostra de sedimento do Rio Iguaçu Araucária apresentou concentrações que excederam o valor de TEL na segunda e terceira fração estudada. Na primeira fração a concentração de 136,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ ficou acima do estabelecido pelo PEL e aproximando-se do valor de SEL. O Rio Barigui apresentou concentrações abaixo dos VGQS.

Embora os processos naturais e antropogênicos sejam responsáveis pela liberação do chumbo no ambiente, a contaminação antropogênica deve ser aquela predominante (ATSDR, 1993). O escoamento superficial urbano e a deposição atmosférica são fontes indiretas significativas em ambientes aquáticos (ATSDR, 1993).

A concentração de chumbo presente em folhelhos geológicos é em média 20,0 $\mu\text{g g}^{-1}$. Observou-se que as amostras de sedimentos dos Canguiri, Curralinho, Iraí,

Reservatório – primeira coleta, Iguaçu – São José dos Pinhais e Araucária apresentaram concentrações acima deste limite.

4.2.4.4 Níquel nas Amostras de Sedimento

A Figura 36 mostra os perfis de concentração para o níquel em todas as amostras de sedimento.

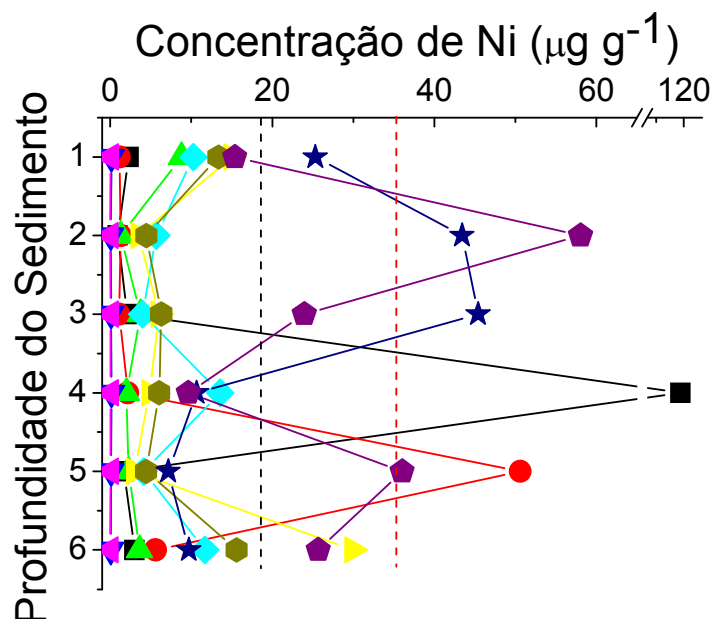


Figura 36: Perfis de concentração média de níquel em ($\mu\text{g g}^{-1}$) com base no peso seco em cada fração das amostras de sedimento. ■ RSI - 1; ● RSI - 2; ▲ CNG; ▼ TMB; ◆ CRL; ◆ CRC; ▲ IRI; ● IGP; ★ IAR; ◆ BRG. VGQS canadense: -----TEL e ----- PEL.

Na APA do Iraí, o Rio Iraí foi o ambiente que apresentou as maiores concentrações de níquel, entre 3,0 e 29,9 $\mu\text{g g}^{-1}$. O perfil variou bastante, na primeira fração apresentou uma concentração de 15 $\mu\text{g g}^{-1}$ e na última fração de 29,9 $\mu\text{g g}^{-1}$. O restante das frações teve concentrações abaixo de 6,0 $\mu\text{g g}^{-1}$. O sedimento do Rio Curralinho apresentou concentrações entre 4,0 à 13,5 $\mu\text{g g}^{-1}$. O sedimento do Rio Canguiri apresentou a maior concentração no perfil junto à superfície, 8,8 $\mu\text{g g}^{-1}$. O sedimento do Rio Timbú apresentou baixas concentrações, da ordem de 0,05 à 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$. O perfil apresentou concentrações praticamente constantes. O mesmo comportamento foi observado para a amostra de sedimento do Rio Cercado, que apresentou as menores concentrações de níquel para os ambientes desta região.

Com relação ao Reservatório do Iraí, as concentrações apresentadas foram bem variadas no perfil. Para a amostra Reservatório do Iraí – primeira coleta, variações de 0,9 à 118,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ foram encontradas. Para a amostra Reservatório do

Iraí – segunda coleta valores de concentração entre 1,1 e 50,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ foram observados no perfil.

A amostra de sedimento do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais apresentou na superfície 13,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ de níquel e na última fração estudada 15,6 $\mu\text{g g}^{-1}$. As outras frações no perfil foram aproximadamente constantes variando entre 4,4 e 6,04 $\mu\text{g g}^{-1}$. A amostra Iguaçu Araucária apresentou concentrações variando de 7,1 e 45,4 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo que a segunda e terceira frações, próximas a superfície, apresentaram as maiores concentrações. Essas concentrações foram respectivamente 43,4 e 45,4 $\mu\text{g g}^{-1}$.

O sedimento do Rio Barigui apresentou concentrações entre 9,6 e 58,0 $\mu\text{g g}^{-1}$. A segunda e a quinta fração foram as que apresentaram as maiores concentrações de níquel, 58,0 e 36,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente.

Os valores de TEL e PEL para a concentração de níquel são 18,0 e 35,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente. Avaliando os resultados, nota-se que na APA, ou seja, a montante da cidade de Curitiba, o sedimento do Rio Iraí excede o valor de TEL na sexta fração. As outras amostras dos rios Canguiri, Timbú, Curralinho e Cercado apresentaram concentrações que ficaram abaixo do valor de TEL. As duas amostras do Reservatório do Iraí apresentaram valores de concentração acima do PEL em camadas mais profundas do sedimento, sendo que a amostra Reservatório do Iraí – primeira coleta, apresentou na quarta sub-amostra, ou seja, entre 10,5 à 14 cm de profundidade, uma concentração acima do valor sugerido pelo SEL.

O sedimento do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais apresentou concentrações no perfil, abaixo da concentração mínima estabelecida pelo órgão canadense. Já o sedimento do Rio Iguaçu - Araucária apresentou junto a superfície, concentração acima do valor de TEL, 25,3 $\mu\text{g g}^{-1}$. Na segunda e terceira fração do perfil os valores 43,4 e 45,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ excederam os níveis correspondentes ao PEL. Na amostra de sedimento do Rio Barigui observou-se na segunda e terceira frações, concentrações igualmente acima daquela estabelecida para PEL, 58,0 e 36,0 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Os folhelhos geológicos apresentam em média uma concentração de 68,0 $\mu\text{g g}^{-1}$. Comparando os resultados obtidos com os valores para folhelhos, as amostras de sedimento do Reservatório do Iraí foram as únicas que excederam a concentração.

4.2.4.5 Cádmio nas Amostras de Sedimento

Na Figura 37 estão mostradas as concentrações de cádmio para cada fração estudada das amostras de sedimentos.

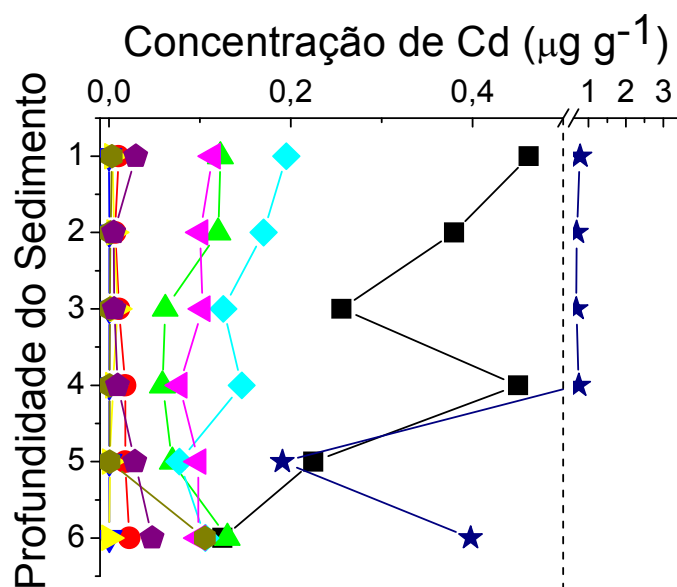


Figura 37: Perfis de concentração média de cádmio em ($\mu\text{g g}^{-1}$) com base no peso seco em cada fração das amostras de sedimento. ■ RSI - 1; ● RSI - 2; ▲ CNG; ▼ TMB; ◆ CRL; ▲ CRC; ► IRI; ● IGP; ★ IAR; ■ BRG. VGQS canadense: -----TEL e ----- PEL.

Na APA do Iraí a amostra do Rio Curralinho apresentou junto à superfície do sedimento uma concentração para cádmio de $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$. O restante do perfil dessa amostra apresentou valores de concentração praticamente constantes, variando de $0,08$ à $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$. A amostra de sedimento do Rio Canguiri apresentou maiores concentrações de cádmio na superfície, $0,12 \mu\text{g g}^{-1}$, e na região mais profunda, $0,13 \mu\text{g g}^{-1}$. O sedimento do Rio Cercado apresentou a maior concentração junto à superfície, $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$. O restante do perfil apresentou concentrações praticamente constantes variando entre $0,08$ e $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$. Os sedimentos dos rios Iraí e Timbú apresentaram as menores concentrações de cádmio para a região.

A amostra de sedimento do Reservatório do Iraí – segunda coleta apresentou um perfil praticamente constante. Na última fração, ou seja, na região mais profunda apresentou uma concentração um pouco superior, $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$. Para a amostra do Reservatório do Iraí – primeira coleta nota-se que as concentrações foram ligeiramente superiores em todo o perfil estudado. As concentrações variaram de $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$, na camada mais profunda, a $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ junto à superfície. Estes valores foram muito similares àqueles determinados na amostra de sedimento do Rio Iguaçu Araucária, onde na superfície foram determinada concentração de $0,8 \mu\text{g g}^{-1}$.

O sedimento do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais, apesar de ser um compartimento que sofre com a intensa atividade antrópica, apresentou valores de

concentração muito próximos daqueles obtidos para o sedimento do Rio Iraí. A maior concentração foi observada na camada mais profunda do sedimento, $0,11 \mu\text{g g}^{-1}$. Na amostra de sedimento do Rio Barigui a maior concentração de cádmio foi observada na camada mais profunda, $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$.

Os níveis de cádmio estabelecidos para TEL e PEL são respectivamente $0,596$ e $3,53 \mu\text{g g}^{-1}$. De todos os ambientes estudados somente a amostra de sedimento do Rio Iguaçu Araucária apresentou junto à superfície uma concentração acima do valor de TEL. Para nenhuma amostra observaram-se valores acima de PEL.

O cádmio total presente em folhelhos geológicos possui uma concentração média de $0,3 \mu\text{g g}^{-1}$. Neste trabalho observa-se que a amostra do Reservatório do Iraí – primeira coleta excedeu a concentração na região próxima à superfície, com valores de $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$. Nesse mesmo contexto, a amostra do Rio Iguaçu Araucária apresentou concentrações que praticamente ficaram acima do limite basal em todo o perfil.

Observa-se que de todos os metais estudados, o cádmio foi aquele que apresentou as menores concentrações nas amostras de sedimentos. Vale ressaltar que o cádmio produz efeitos tóxicos nos organismos, mesmo em concentrações muito pequenas. O aporte de cádmio no meio ambiente ocorre através da queima de combustíveis fósseis e pela incineração de lixo doméstico (*Los alamos National Laboratory*) (Segundo Winter (2007), minérios de cádmio são raros, mas o cádmio ocorre associado a minérios de zinco, sendo que o mineral greenockita (CdS) é um dos poucos minerais conhecidos por conter cádmio.

4.2.4.6 Avaliação Geral da Presença dos Metais em Sedimentos

Todos os resultados apresentados estão em concordância com a abundância natural dos elementos, ou seja, $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$.

As concentrações dos cinco metais foram menores nas regiões a montante da cidade de Curitiba, principalmente nos rios Timbú e Cercado, que estão localizados na APA do Iraí. Com exceção do chumbo na amostra de sedimento do Rio Cercado, pode-se dizer que estes metais são de origem natural, proveniente do solo e das rochas, refletindo a composição mineralógica local. Também é possível que alguns deles sejam provenientes da deposição atmosférica. Por este motivo, os resultados destes testemunhos foram considerados valores de concentração basal para os metais. Valores de concentração basal representam as concentrações naturais ou com nível desprezível de contaminantes encontrados para a região de trabalho.

A amostra do Rio Canguiri apresentou menores concentrações quando comparada com amostras dos rios que estão localizados a jusante da cidade de Curitiba. Entretanto, observou-se um aumento na concentração dos metais próximo à interface entre o sedimento e a coluna de água. Apesar de localizar-se na APA do Iraí, observa-se uma crescente ocupação da área em seu entorno contribuindo para o descarte de águas residuais e aporte de esgoto. Além disso, a bacia possui uma Estação Elevatória, localizada às margens próximas do ponto de coleta. Nessa estação o esgoto é coletado, armazenado e conduzido para tratamento na ETE Menino Deus. Rio acima existem indústrias do ramo de tintas, componentes automotivos e telhas. Portanto, estes resultados são motivo de preocupação uma vez que este rio é um dos tributários do Reservatório do Iraí, que é responsável por grande parte da água servida para a população da RMC. Os resultados para o Reservatório do Iraí mostraram grande variabilidade. É importante destacar que o Reservatório é recente, limitando o acúmulo de sedimento de fundo.

O Rio Curralinho apresentou as maiores concentrações de zinco e cádmio ficando em segundo lugar para os metais cobre e níquel. Da mesma maneira que o Rio Canguiri, o Rio Curralinho sofre com a ocupação desordenada na região. Essa ocupação pode ser observada na Figura 38. Outro aspecto é a presença do Contorno Leste que corta transversalmente a bacia a montante do Reservatório do Iraí, conforme Figura 39. A presença de uma rodovia favoreceu a especulação imobiliária, o êxodo rural por causa das desapropriações de pequenos agricultores e o uso indevido do solo em uma região de manancial. O contorno leste atinge vários bairros que são afastados da cidade de Curitiba, bem como os municípios de Piraquara, Quatro Barras, São José dos Pinhais e Araucária, todos pertencentes a RMC.

O Rio Iraí sofre com o assoreamento, devido a presença de um canal extravasor. Esse canal extravasor foi criado para minimizar o problema de cheias, mas acaba desviando a água do leito natural do rio. Outro ponto a ser destacado é a presença de lodo resultante do tratamento de água da estação da Companhia de Abastecimento de Água do Paraná, a Sanepar, que acaba sendo despejado no local.

As maiores concentrações para os metais foram obtidas a jusante da cidade de Curitiba, nos rios Iguaçu – São José dos Pinhais, Iguaçu Araucária e Barigui, indicando a forte influência das atividades humanas sobre estes ambientes. Estas regiões exibem uma grande concentração populacional e extensas atividades industriais, comerciais e de serviços.

O sedimento do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais apresentou as maiores concentrações de todos os metais. O zinco foi o metal que foi determinado em maior abundância principalmente na superfície do sedimento. Segundo Araújo e

colaboradores (2005) que estudam as formas e a biodisponibilidade de zinco em lodos de esgoto, é o metal que apresenta maior quantidade neste tipo de matriz. Desta maneira, mais uma vez, pode-se dizer que o rio Iguaçu – São José dos Pinhais sofre com a presença do aporte de águas residuais principalmente na forma de esgoto doméstico.



Figura 38: Imagem da ocupação em torno do Rio Curralinho. Fonte: Acervo GQA.



Figura 39: Imagem do Contorno Leste que corta transversalmente a bacia a montante do Reservatório do Iraí. Fonte: Acervo GQA.

Os resultados obtidos no Rio Barigüi já eram de certa forma esperados, pois o rio constituiu-se em um curso de água bastante poluído. É um rio tipicamente urbano, recebe águas residuais tanto de esgotos domésticos, como recebe também considerável carga poluidora de origem industrial, devido a sua localização. Na Figura 40 observa-se a área de ocupação irregular ao longo do Rio. Próximo ao ponto de coleta, a montante, encontra-se a Usina de Asfalto de Curitiba, que funciona desde a década de 80 e produz 60 toneladas de asfalto. Na Figura 41, observa-se a rodovia do Xisto - BR 476 e algumas indústrias ao fundo.



Figura 40: Imagem mostrando a ocupação desordenada nas margens do Rio Barigui.
Fonte: <http://www.gilsoncamargo.com.br/blog/uploads/2007/04/sul-rio-barigui.jpg>



Figura 41: Imagem da rodovia do Xisto - BR 476 que corta o Rio Barigui. Fonte: Acervo GQA.

O Rio Iguaçu Araucária foi a região que excedeu praticamente todos os valores de qualidade para sedimentos. Circunda uma região repleta de indústrias e de tráfego intenso, justificando possivelmente os resultados obtidos até o momento. O ponto de amostragem no Rio Iguaçu Araucária fica muito próximo de indústrias de papel e celulose, que possuem histórico de poluir o rio, com o aporte principalmente de substâncias a base de cloro. Também a jusante do ponto de coleta encontra-se a Refinaria Presidente Getúlio Vargas. Nessa refinaria são produzidos diariamente GLP, gasolina, óleo diesel, óleos combustíveis, querosene de aviação, asfaltos e nafta.

Todos os resultados gerados neste trabalho foram comparados com os VGQS canadenses e nota-se que a amostra do Rio Iguaçu Araucária excedeu praticamente todos os valores de qualidade para sedimentos, principalmente com relação aos limites superiores de toxicidade provável. Para o zinco nota-se que as concentrações ficaram entre os valores TEL e PEL. A concentração de cobre foi bem variada no perfil. Na superfície, a concentração ficou acima do valor de PEL e conforme aumentou à profundidade as concentrações diminuíram ficando abaixo do valor de TEL. O mesmo ocorreu com a concentração de chumbo. Isto constitui um fato preocupante, pois indica o aporte recente destes metais no sistema aquático. Para o cádmio nota-se um perfil praticamente constante e foi a única amostra em que o cádmio apresentou concentração acima dos limites de TEL. Esta região possui entorno um grande complexo industrial o que justifica estes valores.

Na Tabela 23 estão sumarizadas as amostras de sedimento que excederam os valores estabelecidos na literatura.

Tabela 23: Amostras de sedimento que excederam alguns dos VGQS estabelecidos.

<i>Ambientes</i>	<i>Valores de Background Folhelhos</i>	<i>TEL</i>	<i>PEL</i>	<i>SEL</i>
CRC				
CRL		Pb		
CNG		Pb		
RSI - 1	Ni Cd	Ni Pb	Ni	Ni
RSI - 2	Ni	Ni	Ni	
TMB				
IRI		Pb Ni		
IGP	Zn	Zn Pb	Zn Pb	
BRG	Cu	Ni Cu	Ni	
IAR	Cd Zn Cu	Pb Ni Zn Cu Cd	Pb Ni Cu	Cu

CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

De maneira geral, observa-se que nos ambientes localizados a jusante da cidade de Curitiba, os valores de concentração para a maior parte dos metais excederam aqueles determinados por certos valores de qualidade. O mesmo não é observado para os rios a montante da cidade de Curitiba, que se encontram majoritariamente em uma área de proteção ambiental. A única exceção é para o Reservatório do Iraí que apresentou concentrações de níquel acima dos valores de SEL.

Nota-se, ainda, que em certos casos são observadas discrepâncias quando se compara os valores estabelecidos pelos critérios canadenses com aqueles definidos para os folhelhos, que representariam valores de referência global. Estes resultados evidenciam a impossibilidade de emprego destes últimos, como referência, e a necessidade de conhecer os valores de concentração basais para cada região em estudo, uma vez que os valores variam significativamente dependendo da geomorfologia de cada região geográfica (U.S. EPA, 2000). Da mesma maneira, outro aspecto relevante é quanto ao uso dos valores de TEL e PEL como critério de seleção de um sedimento. Seu emprego deve ser cuidadoso, correspondendo no máximo a um diagnóstico preliminar.

Hinkey e colaboradores (2007) demonstram bem essa questão dos valores-guia. Esses autores estudaram amostras de sedimento de dois locais nas ilhas Virgínia nos EUA. Avaliaram o possível impacto gerado por metais e compararam os resultados com valores-guia da qualidade de sedimentos. Os valores-guia utilizados foram a relação MES - SVA e a relação de causa efeito ERL/ERM, ou seja, intervalo de efeito baixo e intervalo de efeito médio que causa toxicidade em ecossistemas aquáticos. Os autores avaliaram duas amostras com teores de metais completamente diferentes. A primeira amostra apresentou $2118 \mu\text{g g}^{-1}$ e excedeu o intervalo de efeito médio (ERM). Entretanto, para essa mesma amostra os resultados de SVA foram elevados. Os autores relatam que devido à presença das espécies de sulfeto, houve formação de complexos metálicos reduzindo a biodisponibilidade dos metais traço. Esses resultados demonstram a importância da avaliação baseada em valores-guia de sedimentos, pois segundo o conceito de intervalo de efeito médio (ERM) o sedimento é tóxico e causa impacto ambiental devido aos metais. Já a teoria que relaciona o equilíbrio de partição entre o MES e o SVA é uma abordagem mais realista acerca da possível biodisponibilidade dos metais. Nesse estudo os metais encontram-se complexados, pois todo o metal presente está ligado ao sulfeto. Os metais quando complexados nesta fase apresentam produtos de solubilidade muito pequenos, sendo assim não são biodisponíveis para a biota aquática. Nota-se que esses valores-guia apresentam-se contraditórios e demonstram a importância de validar os resultados

com outras metodologias antes de definir qualquer estratégia de gerenciamento da área contaminada.

4.2.5 Metais Extraídos Simultaneamente (MES) e a Relação [MES-SVA] em sedimentos

Uma previsão mais realista da toxicidade de sedimentos leva em consideração a comparação entre o SVA e o MES (U.S.EPA, 2000; Suklee *et al.*, 2000). Prica e colaboradores (2008) determinaram a concentração de SVA em amostras de sedimentos provenientes da Sérvia, a fim de avaliar a possível biodisponibilidade de espécies metálicas. Para tanto, determinaram o MES e as concentrações de metais na água intersticial dos sedimentos. Na Sérvia, bem como no Brasil, não existem padrões de qualidade de sedimentos. Para avaliar a possível contaminação, os autores utilizaram padrões de qualidade criados por outros países como Holanda, Canadá e EUA. Segundo esses autores e de acordo igualmente com Hinkey e colaboradores (2007), a comparação dos resultados obtidos com diferentes critérios de avaliação da qualidade de sedimentos muitas vezes pode gerar avaliações contraditórias. Portanto, os autores indicam que uma única aproximação de avaliação é insuficiente. Para tanto, basearam-se na avaliação desenvolvida pela agência de proteção ambiental norte-americana. Utilizaram a razão entre $\sum \text{MES} / \text{SVA}$ e observaram uma correlação com os padrões de qualidade desenvolvidos na Holanda, principalmente em regiões que apresentaram alto nível de contaminação, segundo esses critérios. Entretanto, os autores ressaltam que nem todo sedimento que apresenta relação $\sum \text{MES} / \text{SVA} > 1$ pode causar toxicidade ao sistema aquático, devido à presença de outras fases de ligação dos metais nos sedimentos. Além disso, mesmo o metal ligado ao SVA, no sedimento, pode ser liberado por processos de ressuspensão. Estes processos podem ocorrer, por exemplo, através das atividades de dragagem, levando a oxidação das espécies de sulfeto a sulfato e consequentemente liberando o metal inicialmente complexado.

A presença de outras fases de ligação para as espécies metálicas foi constatada por Kelderman e colaboradores (2007), que estudaram amostras de sedimento provenientes dos canais de Delft, na Holanda. O objetivo principal foi avaliar as possíveis fases de ligação de alguns metais como o Cu, Zn e o Pb. Para atingir o objetivo, trabalharam com procedimentos de extração seqüencial, determinaram os metais totais e também o MES e o SVA. Concluíram que o Cu estava sempre relacionado aos sulfetos e também aos organismos bentônicos. O zinco

apareceu associado aos hidróxidos de ferro e manganês. Por outro lado, o Pb apareceu distribuído tanto nas frações lábeis como não lábeis. Estes autores também avaliaram o potencial redox (E_H) durante o período de um mês e notaram um aumento do potencial, ou seja, para valores mais positivos. Nesse período de avaliação, perceberam um aumento de 7 a 37% na liberação dos metais estudados. Esse processo aconteceu devido à oxidação dos metais ligados a fase sulfeto. Notaram que os metais que eram liberados eram reabsorvidos por fases de ligações mais lábeis, como as trocáveis e os carbonatos. Notaram também que as ligações das espécies metálicas às fases dos hidróxidos de ferro e manganês diminuía quando o E_H foi mais positivo. Esse mecanismo pode ter ocorrido devido ao período de tempo destinado ao experimento, bem como os metais liberados pode ter sofrido reações de complexação com a matéria orgânica presente.

Mesmo sabendo que existem outras fases de ligação, a teoria do equilíbrio de partição é uma ferramenta poderosa no sentido de explicar e prever a biodisponibilidade de metais em sedimentos (O'Day *et al.*, 2000; Nirel e Morel 1990; Kheboian e Bauer 1987). Por conta destes aspectos a teoria do equilíbrio de partição foi aplicada neste trabalho.

Para realizar a comparação entre o SVA e o MES fez-se necessário somar todos os metais em cada fração estudada. Para exemplificar como é feito o cálculo do somatório dos Metais extraídos simultaneamente escolhemos a primeira fração do perfil de sedimento do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais (Equação 10). Portanto soma-se as concentrações dos metais Zn, Ni, Cu, Pb e Cd resultando uma concentração de MES. Esse procedimento foi realizado para cada fração estudada no perfil das amostras e os resultados estão sumarizados na Tabela 24.

$$Zn\,6,15\mu molg^{-1} + Ni\,0,23\mu molg^{-1} + Cu\,0,50\mu molg^{-1} + Pb\,0,26\mu molg^{-1} + Cd\,3,0\times 10^{-5}\mu molg^{-1} = 7,14\mu molg^{-1} \quad \text{Equação (10)}$$

Observa-se na Tabela 24 que os valores mais elevados de MES são aqueles referentes às camadas mais superficiais dos sedimentos dos rios Canguiri, Cercado, Iguaçu – São José dos Pinhais e Iguaçu Araucária, indicando o aporte mais recente dos metais em estudo. Na Tabela 24 encontra-se a média e o desvio dos valores de concentração para cada fração. Estes valores fornecem informações quanto à variabilidade das concentrações dos metais em cada testemunho de sedimento.

Com os valores de SVA e MES, calculou-se a diferença entre o somatório dos metais extraídos simultaneamente e a dos sulfetos volatilizáveis por acidificação. Se o resultado desta diferença for menor que zero, a concentração da mistura de metais presente nos sedimentos é aceitável para a proteção da fauna bentônica, uma vez que

há um controle pela fase sulfídrica destes metais. Na Tabela 25 estão sumarizadas as médias dos resultados da expressão $\Sigma[MES - SVA]$.

Tabela 24: Valores de MES ($\mu\text{mol g}^{-1}$) nas amostras de sedimento.

Ambientes	1 Fração	2 Fração	3 Fração	4 Fração	5 Fração	6 Fração	Média	Desvio
CRC	0,14	0,10	0,08	0,08	0,09	0,09	0,095	0,024
CRL	0,73	0,83	0,61	0,94	0,86	1,01	0,83	0,14
CNG	0,77	0,35	0,52	0,43	0,54	0,48	0,51	0,14
RSI - 1	0,34	0,40	0,30	2,61	0,45	0,43	0,76	0,91
RSI - 2	0,37	0,52	0,54	0,54	1,20	0,42	0,60	0,30
TMB	0,015	0,016	0,02	0,014	0,011	0,016	0,015	0,003
IRI	0,74	0,63	0,56	0,64	0,60	1,08	0,71	0,20
IGP	7,14	2,36	1,56	1,03	1,26	3,37	2,79	2,30
BRG	1,35	1,70	0,95	0,73	1,81	1,38	1,32	0,42
IAR	5,53	82,10	5,50	2,40	3,13	3,22	16,98	31,93

CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

De todos os ambientes, o sedimento do Rio Iguaçu Araucária apresentou o resultado mais positivo em todo o perfil, mas principalmente na segunda fração. Confirmando mais uma vez que a presença dos metais é de origem antrópica, sendo que o resultado apresentado da relação $\Sigma[MES - SVA]$ indica possível biodisponibilidade e toxicidade dos cinco metais estudados para este corpo aquático.

Tabela 25: Valores de $\Sigma[MES - SVA]$ nas amostras de sedimento.

Ambientes	1 Fração	2 Fração	3 Fração	4 Fração	5 Fração	6 Fração	Média	Desvio
CRC	0,14	0,10	0,07	0,08	0,08	0,09	0,095	0,024
CRL	-3,64	-9,09	-5,42	-5,37	-4,49	-10,94	-6,50	2,87
CNG	-45,93	-27,70	-7,92	-4,47	-51,91	+0,33	-22,94	22,35
RSI - 1	0,11	-2,90	-313,20	-12,33	-25,30	-25,87	-63,25	122,94
RSI - 2	-18,73	-54,98	-52,25	-20,91	-12,53	-19,48	-29,82	18,68
TMB	-3,07	-9,72	-15,08	-7,14	-11,59	-0,57	-7,86	5,41
IRI	-10,26	-12,02	-27,30	-29,21	-14,00	-19,02	-18,63	8,03
IGP	-563,36	-180,64	-335,94	-241,97	-306,24	-377,13	-334,21	132,08
BRG	-85,70	-54,20	-55,20	-29,32	-57,59	-78,87	-60,15	20,10
IAR	5,53	82,10	5,50	2,40	3,13	3,22	16,98	31,93

CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

A expressão da relação $\Sigma[MES - SVA]$ para o Rio Cercado resultou em um valor positivo. A concentração de sulfetos foi muito baixa, indicando que os sulfetos

neste ambiente estão em menor quantidade, aumentando a biodisponibilidade dos metais. Porém um fator atenuante neste caso está relacionado às baixas concentrações dos metais encontradas no sedimento deste rio.

Para os sedimentos dos rios Rio Iguaçu Araucária e Cercado foi realizado a normatização em relação ao carbono orgânico total conforme (Tabela 7) gerando previsões mais seguras, com limites de incerteza menores (USEPA, 2000a). Estes cálculos estão registrados na Tabela 26. A partir desse cálculo, foi determinado que a toxicidade: a) seria provável, quando o resultado fosse $> 3000,0 \mu\text{mol g}^{-1}$; b) incerta, quando o resultado fosse entre $130,0$ e $3000,0 \mu\text{mol g}^{-1}$; c) não provável, quando o resultado fosse $< 130,0 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Silvério, 2003; USEPA, 2000a). Desta forma, conclui-se que estes ambientes se classificam como toxicidade não provável. Portanto, segundo a teoria de equilíbrio de partição, os metais presentes nos sedimentos não estariam disponibilizados para a biota aquática, estando em formas complexadas ou precipitadas com os sulfetos voláteis e ou com o carbono orgânico destes sedimentos.

Tabela 26: Valores de $\frac{[MES - SVA]}{COT}$ nas amostras de sedimento.

Ambientes	1 Fração	2 Fração	3 Fração	4 Fração	5 Fração	6 Fração
CRC	0,14	0,10	0,07	0,08	0,08	0,09
IAR	5,53	82,10	5,50	2,40	3,13	3,22

CRC = Rio Cercado; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

Para todos os outros ambientes a aplicação da expressão $\sum[MES - SVA]$ resultou em valores negativos, indicando um excesso SVA, o que, em princípio, evidencia que os metais estariam presentes em formas não-biodisponíveis. Entretanto, deve-se ressaltar que concentrações muito elevadas de SVA também são prejudiciais para a biota aquática, pois altas concentrações de sulfeto ocorrem devido o ambiente ser predominantemente redutor, geralmente com baixas concentrações de oxigênio dissolvido devido principalmente à decomposição da matéria orgânica e principalmente pela redução do sulfato realizada por bactérias. Desta maneira, apesar de haver evidências de que os metais presentes no sedimento do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais se encontram em formas não-biodisponíveis, os outros parâmetros sugerem a prevalência de um ambiente fortemente impactado.

Todos os nossos resultados e considerações foram embasados a luz da literatura. Araújo e colaboradores (2006) estudaram amostras de sedimento do Reservatório Rasgão localizado na Região Metropolitana de São Paulo. Essa região tem sido previamente investigada e considerada altamente tóxica apresentando altos níveis de metais e completa ausência de vida bentônica. Utilizaram a teoria de

equilíbrio de partição para avaliar a biodisponibilidade das espécies metálicas. Obtiveram como resultado de $100,09 \mu\text{mol g}^{-1}$ para o AVS. As concentrações de metais foram as seguintes: Cd 0,03; Cu 2,82; Ni 0,85; Pb 0,44; e Zn $15,02 \mu\text{mol g}^{-1}$. O somatório dos metais extraídos simultaneamente foi de $19,16 \mu\text{mol g}^{-1}$. Portanto a relação entre o MES e o SVA sugere que todo o metal está retido na fase sulfeto. Apesar desses resultados, observaram através de testes de avaliação e identificação de toxicidade que a amônia era a principal causadora de toxicidade para os organismos bentônicos.

Fang e colaboradores (2005) estudaram seis amostras de sedimento de superfície do Rio Pearl localizado no sul da China. Somente uma amostra apresentou relação entre MES e SVA negativa. O restante das amostras apresentou valores positivos. Esses autores relatam que o SVA na fração superficial do sedimento não foi a fase mais importante de ligação das espécies metálicas.

Simpson e colaboradores (2000) trabalharam com amostras de sedimento do Rio Cooks proveniente de Sidney, localizado na Austrália. Os resultados de concentração para as espécies metálicas foram as seguintes: Cd 0,026; Cu 0,12; Ni 0,34; Pb 3,2 e $21 \mu\text{mol g}^{-1}$ apresentando desta maneira um ΣMES de $24,69 \mu\text{mol g}^{-1}$. O SVA após 24 horas de resuspensão do sedimento apresentou uma concentração de $6,7 \mu\text{mol g}^{-1}$. Desta forma a relação apresentou um valor positivo indicando que estes metais encontram-se possivelmente biodisponíveis.

Como evidenciado por Simpson e colaboradores (2000) a concentração de SVA é alterada pela resuspensão do sedimento. Neste mesmo sentido, uma outra questão bastante relevante para a veracidade dos resultados, é a questão da manipulação do sedimento. Lange e colaboradores (2008) estudaram o efeito dos procedimentos de manipulação das amostras de sedimento e sua resposta biológica de maneira integrada. Para essa avaliação utilizaram o SVA como um parâmetro de possíveis alterações no sedimento. Foram determinadas as concentrações de SVA e MES e comparadas com as respostas de bioensaios. Esses bioensaios foram feitos com organismos bentônicos. Observaram que dependendo das condições de armazenamento e manipulação das amostras de sedimento, podem alterar os resultados de SVA, entretanto não observaram alterações no somatório dos metais extraídos simultaneamente. Neste caso, observaram que o melhor procedimento para a manipulação do sedimento foi coletar com uma draga de Birge - Ekman e armazená-lo e congelá-lo imediatamente em um frasco. Nesse sentido, os autores conseguiram resultados de SVA e MES que foram correlacionados de maneira eficiente com as respostas dos bioensaios.

No trabalho realizado por Kelderman e colaboradores (2007) foram estudadas quatro amostras de sedimentos provenientes dos canais de Delft nos Países Baixos, na Holanda, as amostras são representativas de regiões distintas; a primeira amostra é representativa de um local considerado poluído, proveniente de canais internos da cidade; a segunda amostra é oriunda de uma área residencial, sendo considerada não poluída; a terceira também foi recolhida de uma área residencial, entretanto é considerada poluída; a quarta amostra foi considerada como referência basal. Todas as amostras apresentaram um excesso de SVA quando comparado com o Σ MES. Portanto pela teoria do equilíbrio de partição os metais encontram-se ligados a fase sulfeto.

4.2.6 Metais na Água Intersticial e o Valores-Guias de Unidades Tóxicas de Águas Intersticiais (VGUTAI)

Os metais Zn, Pb, Cu, Ni e Cd também foram determinados na AI das amostras de sedimento. Os resultados estão sumarizados na Tabela 27. Nesta mesma tabela encontram-se as concentrações dos metais determinados na fração mais superficial de cada sedimento. O objetivo é comparar as concentrações presente na superfície do sedimento com aquela na AI, devido a possível biodisponibilidade de cada metal proveniente do sedimento para a AI. Nota-se que as concentrações dos metais foram muito baixas na AI. Esta avaliação é importante, pois a biodisponibilidade de um metal no sedimento está diretamente vinculada a atividade do metal na AI. Segundo Mozeto e colaboradores (2006), a justificativa mais importante para a extração das águas intersticiais tem origem na ecotoxicologia. Para esses autores as águas intersticiais são o meio e a rota principal pelas qual a toxicidade de um contaminante se manifesta a um organismo aquático. Isso acontece devido a fração de contaminantes associada às partículas dos sedimentos não se encontrar disponível do ponto de vista biológico, sendo biodisponível somente a fração verdadeiramente dissolvida nas águas intersticiais. Apesar disso, Wood e colaboradores (1990) demonstraram que um fator importante no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos é a presença do COD na AI. O COD foi determinado para todas as amostras e está sumarizado na Tabela 7.

A elevada capacidade de complexação de metais pelo COD os torna, provavelmente, pouco disponíveis do ponto de vista biológico. Portanto, a verdadeira fração biodisponível de um contaminante nas águas intersticiais é representada apenas pela fração de contaminantes não complexada. Esta complexação ocorre com

o COD ou ainda com outras fases, sendo mantido um equilíbrio com a fração do contaminante adsorvida nas superfícies das partículas dos sedimentos.

Tabela 27: Concentração dos metais na AI ($\mu\text{g L}^{-1}$) das áreas em estudo.

<i>Ambientes</i>		<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
Água Intersticial	CRC	$1,00 \times 10^{-4}$	$3,32 \times 10^{-1}$	$1,59 \times 10^{-1}$	$0,31 \times 10^{-1}$	$0,60 \times 10^{-1}$
	CRL	$1,00 \times 10^{-4}$	$2,14 \times 10^{-1}$	$1,64 \times 10^{-1}$	$5,50 \times 10^{-1}$	$0,61 \times 10^{-1}$
	CNG	$1,00 \times 10^{-4}$	$5,22 \times 10^{-1}$	$0,81 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^{-1}$	$0,40 \times 10^{-1}$
	RSI - 1	$8,12 \times 10^{-2}$	$0,34 \times 10^{-1}$	$8,46 \times 10^{-1}$	$0,83 \times 10^{-1}$	$2,32 \times 10^{-2}$
	RSI - 2	$3,29 \times 10^{-2}$	$0,62 \times 10^{-1}$	$0,73 \times 10^{-1}$	$0,24 \times 10^{-1}$	$4,02 \times 10^{-2}$
	TMB	$2,45 \times 10^{-2}$	$0,42 \times 10^{-1}$	$0,52 \times 10^{-1}$	$0,16 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-2}$
	IRI	$1,70 \times 10^{-1}$	$1,12 \times 10^{-1}$	$1,91 \times 10^{-1}$	$5,70 \times 10^{-1}$	$1,08 \times 10^{-3}$
	IGP	$7,12 \times 10^{-3}$	$4,03 \times 10^{-1}$	$0,55 \times 10^{-1}$	$0,52 \times 10^{-1}$	$4,22 \times 10^{-2}$
	BRG	$1,51 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-1}$	$6,62 \times 10^{-1}$	$0,23 \times 10^{-1}$	$2,55 \times 10^{-3}$
	IAR	$1,66 \times 10^{-2}$	$3,84 \times 10^{-1}$	$1,53 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-2}$

CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

Com base nas concentrações dos metais na AI, aplicou-se os valores-guia de qualidade de sedimento para a AI. Este valor guia é denominado Valor-guia de Unidades Tóxicas de Água Intersticial (VGUTAI). É obtido através da razão entre a concentração do metal dissolvido na AI ($\mu\text{g L}^{-1}$) e a dada concentração do metal que provoca 50% de mortalidade dos organismos em bioensaios (CL_{50}). Em inglês é denominado *Final Chronic Value*, FCV (U.S. EPA, 1985). O cálculo é baseado no somatório de concentração dos cinco metais em estudo. Quando o resultado do somatório for menor ou igual a 1, o sedimento não excede o valor guia de qualidade de sedimento para estes metais. No Brasil não existem dados de FCV, desta maneira, os valores utilizados neste trabalho foram àqueles estipulados pela U.S. EPA, para dureza de 50 mg L^{-1} , (U.S. EPA, 2000a; Chapman *et al.*, 1998). Na Tabela 28 encontram-se os resultados de VGUTAI para cada ambiente estudado.

Os resultados de ΣVGUTAI foram muito maiores que 1 em todas as amostras dos ambientes estudados. Segundo este critério, os metais podem encontrar-se biodisponíveis (Chapman *et al.*, 1998). Entretanto, esse resultado não pode ser usado para descrever a manifestação de toxicidade devido à fases ligantes na AI que podem agir como atenuadores da biodisponibilidade e toxicidade de metais (Silvério, 2003).

Tabela 28: Valor guia de unidades tóxicas de água intersticial para metais dos sedimentos em estudo.

<i>Ambientes</i>	$(VGUTAI) = \sum \left(\frac{[metal]}{CL_{50}} \right) < 1$
CRC	8,7
CRL	4,2
CNG	8,6
RSI - 1	13,9
RSI - 2	10,4
TMB	2,4
IRI	21,5
IGP	18,9
BRG	49,6
IAR	8,8

FCV ($\mu\text{g L}^{-1}$): Cd = 0,6; Cu = 6,3; Pb = 1,0; Ni = 87,0; Zn = 58,0.

Legenda: CRC = Rio Cercado; CRL = Rio Curralinho; CNG = Rio Canguiri; RSI 1 = Reservatório do Iraí – primeira coleta; RSI 2 = Reservatório do Iraí – segunda coleta; TMB = Rio Timbú; IRI = Rio Iraí; IGP = Rio Iguaçu São José dos Pinhais; BRG = Rio Barigui; IAR = Rio Iguaçu Araucária.

5. CONCLUSÕES

A caracterização dos sedimentos como também da água intersticial proporcionou um melhor entendimento acerca da presença e comportamento de vários nutrientes e contaminantes nos ambientes estudados.

As diferenças de pH nos sedimento e na AI influenciam nas reações de adsorção, dessorção e complexação de nutrientes e espécies metálicas. Rios a montante da cidade de Curitiba são considerados óxicos a hipóxicos, enquanto os rios à jusante da cidade são anóxicos. A exceção foi para o Rio Iguaçu em Araucária.

Concentrações elevadas de fósforo foram observadas nos rios Iraí, Curralinho, Reservatório do Iraí, Iguaçu – São José dos Pinhais e Iguaçu Araucária. Em condições de E_H negativo e pH alcalino foi possível criar um cenário de liberação do fósforo presente nos sedimentos para a coluna de água. Neste sentido, com relação ao Reservatório do Iraí, conclui-se que os sedimentos dos rios Canguiri e Timbú podem influenciar no aporte de fósforo para o reservatório, contribuindo para a freqüente floração de microalgas que ocorre no local. Nas amostras dos rios Iraí, Iguaçu – São José dos Pinhais e Iguaçu Araucária a presença do fósforo pode ser de origem mineralógica, mas também é um indicativo das atividades antrópicas. O fósforo pode estar associado a matéria orgânica presente no esgoto doméstico e também em descargas industriais, pois se faz presente em vários produtos utilizados no cotidiano, como fertilizantes, detergentes e xampus.

De maneira semelhante, a reação de formação da amônia é favorecida em ambientes com E_H negativo e pH alcalino. A maior concentração de amônia foi obtida na água intersticial do Reservatório do Iraí – segunda coleta, apresentando 18 mg L^{-1} e foi possivelmente favorecida pelos processos de metabolização realizados pelas bactérias anaeróbias. As menores concentrações foram observadas em ambientes com baixa atividade biológica nas amostras dos rios Cercado e Curralinho. Uma exceção foi observada para a amostra do Rio Iguaçu em Araucária. A presença de amônia neste local pode ser atribuída as atividades antrópicas, ao aporte a partir da zona industrializada.

A matéria orgânica dissolvida pôde ser caracterizada por Espectroscopia de Fluorescência Molecular, que permitiu observar diferenças nas amostras de água intersticial. Pela análise dos espectros de emissão as amostras mais humificadas foram as do Reservatório do Iraí – segunda coleta, Iguaçu Araucária, Timbú e Canguiri, enquanto que as amostras do rio Curralinho, Reservatório do Iraí – primeira

coleta, Rio Iraí e Rio Iguaçu – São José dos Pinhais apresentaram estruturas menos humificadas, ou seja, mais alifáticas, que concordam com o pH ácido, sendo atribuído assim a estruturas de ácidos fúlvicos. A presença de estruturas mais alifáticas nas amostras dos rios Iguaçu – São José dos Pinhais e Barigui pode ser decorrente do aporte de esgoto clandestino que ocorre na região.

De maneira geral, a matriz sedimento, em todas as amostras, é formada por minerais argilosos e quartzo e apresenta a seguinte ordem de abundância: silício, seguido do alumínio, ferro, cálcio, potássio, magnésio, sódio, titânio, fósforo, estrôncio, cobalto e selênio. A presença do ferro na amostra do Rio Iguaçu – São José dos Pinhais pode estar associada as altas concentrações de sulfeto.

Através da decomposição termogravimétrica foi possível inferir sobre a matéria orgânica no sedimento. Dois eventos de perda de massa foram correspondentes a decomposição da matéria orgânica. O primeiro relacionado com a matéria orgânica lábil e o segundo com a matéria orgânica recalcitrante. Os ambientes que apresentaram maiores porcentagens de matéria orgânica lábil foram amostras provenientes do rio Iraí e do Reservatório do Iraí. Na amostra do Reservatório do Iraí, provavelmente o estoque de carbono lábil, é decorrente do processo de eutrofização. Todas as amostras apresentaram maiores porcentagens de matéria orgânica recalcitrante. As amostras dos rios Iraí e Curralinho foram aquelas que apresentaram uma matéria orgânica mais humificada, sendo que estes resultados concordam com os dados obtidos pela razão C/N e também com aqueles obtidos por espectroscopia no infravermelho.

O conhecimento do estoque químico dos metais nos ambientes estudados foi possível para todas as frações das amostras de sedimento. Além de obter resultados de concentração das espécies metálicas no sedimento, o estudo de distribuição vertical foi um importante fator de indicação da evolução da possível poluição destes ambientes aquáticos. Em média, as maiores concentrações encontradas foram para os metais Pb e Zn para todos os sedimentos. Por outro lado, o Cd foi encontrado em menor quantidade em todas as amostras. Os sedimentos que apresentaram as maiores concentrações de metais foram os dos rios Iguaçu em São José dos Pinhais e em Araucária e ainda o do Rio Barigui. As menores concentrações de metais foram encontradas no sedimento dos rios Cercado e Timbú. A comparação com valores-guia de qualidade de sedimentos como aqueles desenvolvidos pelo órgão ambiental canadense serviram como indicadores da possível toxicidade dos metais nestes ambientes. Embora sejam baseados em correlações entre concentração de espécies químicas nos sedimentos e nas águas intersticiais e em dados da comunidade

bentônica e de múltiplos testes de toxicidade, eles são adequados apenas para caracterizar um possível potencial tóxico de um contaminante nos sedimentos.

As diferenças entre os valores de SVA e MES podem ser atribuídas a grande heterogeneidade tanto vertical, quanto longitudinal dos sedimentos dos ambientes aquáticos. A componente antropogênica, como por exemplo, o descarte de águas residuais, conjugada as deficiências nas instalações de esgotamento e tratamento do esgoto sanitário, são os principais responsáveis pelo seu aporte. De todos os ambientes estudados o Rio Iguaçu, nos pontos São José dos Pinhais e Araucária pode ser considerado o mais impactado. Este processo de impactação ocorre devido aos efeitos da urbanização. Todo seu entorno possui atividades industriais, urbanas e várias vias de transporte. O sedimento do Rio Iguaçu Araucária apresentou a relação $\Sigma[MES - SVA]$ mais positiva, por este motivo foi considerado o carbono orgânico indicando toxicidade não provável, segundo o critério estabelecido pela U.S.EPA.

O sedimento do Rio Canguiri necessita atenção, devido a sua localização, pois apresentou ambiente redutor e certa quantidade de amônia. Nestas condições ocorrem maiores taxas de liberação de nutrientes do sedimento para a coluna de água e estes podem ser transportados para o Reservatório do Iraí, resultando em um incremento da eutrofização no reservatório.

Na água intersticial os valores guia de unidades tóxicas para metais indicaram a biodisponibilidade dos metais para a biota aquática, entretanto esses resultados não podem ser utilizados para descrever a manifestação de toxicidade devido à fases ligantes na AI que podem agir como atenuadores da biodisponibilidade e toxicidade de metais.

Desta forma, todos os resultados aqui apresentados permitiram diferenciar as regiões estudadas e principalmente observar que os sedimentos dos rios à jusante da cidade de Curitiba sofrem com a influência da expansão urbana, conjugada às deficiências nas instalações de tratamento de esgoto, como os principais responsáveis pela contribuição de cargas poluentes.

6. BIBLIOGRAFIA

- Acar, O. (2005). Determination of Cadmium, Copper and Lead in Soils, Sediments and Sea water Samples by ETAAS using a Sc+Pd+NH₄NO₃ Chemical Modifier. *Talanta*. 65 (3): 672-677.
- Aizenshtat, Z.; Baedecker, M. J.; Kaplan, I. R. (1973). Distribution and digenesis of organic compounds in sediment from Gulf of Mexico and western Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 37, 1881.
- Akknen, J.; Inen, M. L.; Tuikka, A.; Kukkonen, J. V. K. (2005). Dissolved organic matter in pore water of freshwater sediments: Effects of separation procedure on quantity, quality and functionality. *Chemosphere*. 60, 1608.
- Alden Li, R. W.; Rule, J. H. (1992). Uncertainty and sediment quality assessments: II. effects of correlations between contaminants on the interpretation of apparent effects threshold data. *Environ. Toxicol. Chem.* 11:645.
- Allen, H. E.; Fu, G.; Deng, B. (1993). Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 12 (8): 1441.
- Aller, R. C. (1978). The influence of macrobenthos on chemical diagenesis of marine sediment. *Doctoral Dissertation*, Yale University, New Haven.
- Almeida, F. V. (2003). Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes. *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas.
- Alonso, R., Egydio, R. (2002). Estados Unidos e Canadá enfretam problemas com contaminação de sedimentos em áreas portuárias. http://www.ambiente.sp.gov.br/destaque/seminario_sedimento1.htm acessado em 19/11/2003.
- Andreas, B.; Peter, F., Heribert C. (2000). Life at the Oxidic Anoxic Interface: Microbial Activities and Adaptations. *Microbiol. Rev.* 24, 691.
- Andreoli, C. C.; Carneiro, C.; Pegorini, E. S. (2003). *IV Seminário do Projeto Interdisciplinar sobre Eutrofização de Águas de Abastecimento Público na Bacia do Altíssimo Iguaçu*. Caracterização Geoquímica de Sedimentos do Lago do Iraí, Região Metropolitana de Curitiba-Pr, Brasil. Curitiba-PR, 18 e 19 de novembro.
- Andreoli, C. V., Dalarmi, O., Lara, A. I., Andreoli, F. N. (2000). Os Mananciais de Abastecimento do Sistema Integrado da Região Metropolitana de Curitiba – RMC. – 9º SILUBESA - Simpósio Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Seguro, p.196-205. Anais.
- Andreoli, V. C., Carneiro, C. (2005). *Gestão integrada de mananciais de abastecimento eutrofizados*. Sanepar; FINEP. Curitiba, PR.

- Ankley, G. T.; Mattson, V. R.; Leonard, E. N.; West, C. W.; Bennett, J. L. (1993). Predicting the Acute Toxicity of Copper in Fresh-Water Sediments - Evaluation of the Role of Acid-Volatile Sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* 12 (2): 315.
- Ankley, G. T.; Phipps, G. L.; Leonard, E. N.; Benoit, D. A.; Mattson, V. R.; Kosian, P. A.; Cotter, A. M.; Dierkes, J. R.; Hansen, D. J.; Mahony, J. D. (1991). Acid-volatile sulfide as a factor mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 10 (10): 1299.
- Ankley, G. T.; Di Toro, D. M.; Hansen, D. J.; Berry, W. J. (1996). Technical Basis and Proposal for Deriving Sediment Quality Criteria for Metals. *Environ. Toxicol. Chem.* 15 (12): 2056.
- APHA, AWWA, WEF. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 19a. ed. American Public Health Association. Washington, DC. 1995.
- Araujo, A. B.; Rosa, A. H.; Rocha, J. C. (2002). Distribuicao de metais e caracterização das constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares. *Quím. Nova.* 25, 6.
- Araújo, J. C. T.; Nascimento, C. W. A. (2005). Zinc fractionation and availability by different extractants in sewage sludge-incubated soil. *Rev. Bras. Ciênc. Solo.* 29 (6): 977.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>. Acessado em dezembro 2006.
- Atta, N. F.; Galal, A.; Mark, H. B.; Yu, T.; Bishpo, P. L. (1998). Conducting polymer ion sensor electrodes III. Potentiometric sulfide ion selective electrode. *Talanta.* 47. (4): 987.
- Azevedo, J. C.; Teixeira, M. C.; Nozaki, J. (2006). Estudo espectroscópico de substâncias húmicas extraídas da água, solos e sedimentos da Lagoa dos Patos – MS, Brasil. (2006). *SaBios-Rev. Saúde e Biol.* 1 (2): 59.
- Baird, C. (2002). *Química Ambiental*. 2.ed. Bookman. Porto Alegre – RS.
- Balasubramanian, S.; Pugalenth, V. (2000). A comparative study of the determination of sulphide in tannery waste water by ion selective electrode (ISE) and iodimetry. *Wat. Res.* 34 (17): 4201.
- Baldy, V.; Tremolières, M.; Andrieu, M.; Belliard, E. J. (2007). Changes in phosphorus content of two aquatic macrophytes according to water velocity, trophic status and time period in hardwater streams. *Hydrobiol.* 575, 343.
- Baptista Neto, J. A.; Smith, B. J.; Mcallister, J. J. (2000). Heavy metal contrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. *Environm, Pollut.* 109, 1.
- Barret, M.E.; Irish, L.B.; Malina, J.F.; Charbeneau, R.J. (1998) Characterization of Highway Runoff in Austin, Texas, Area. *J. Environ. Eng.* 124 (2):131.
- Barros N. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. (2002). *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. Ed. da Unicamp, Campinas, SP.

- Barros, N. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R., E. (2006). 25 anos de quimiometria no Brasil *Quim. Nova.* 29, 1401.
- Benamar, M.A.; Toumert, I.; Tobbeche, S. (1999). Assessment of the state of pollution by heavy metals in the surficial sediments of Algiers Bay. *Appl. Radiat isotopes.* 50. (5):975.
- Berry, W.J.; Haansen, D.J.; Mahony, J.D.; Robson, D.L.; Di Toro, D.M.; Shipley, B.P.; Rogers, B.; Corbin, J.M.; Boothman, W.S. (1996). Predicting the Toxicity of Metal-Spiked Laboratory Sediments Using Acid-Volatile Sulfide and Interstitial Water Normalizations predicting the Toxicity of Metal-Spiked Laboratory Sediments Using Acid-Volatile Sulfide and Interstitial Water Normalizations. *Environ. Toxicol. Chem.* 15 (12): 2067.
- Beutel, M. W.; Leonard, T. M.; Dent, S. R.; Moore, B. C. (2006). Effects of aerobic and anaerobic conditions on P, N, Fe, Mn, and Hg accumulation in waters overlaying profundal sediments of an oligo-mesotrophic lake. *Wat. Res.* In press.
- Billon, G.; Ouddane, B.; Recourt, P.; Boughriet, A. (2002). Depth variability and some geochemical characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in anoxic sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuar. Coastal Shelf Sci.*; 55: 167.
- Bishop, J. L.; Koeberl, C.; Kralik, C.; Froschl, H.; Englert, P. A. J.; Anersen, D. W.; Pieters, C. M.; Wharton, R. A. (1996). Reflectance spectroscopy and geochemical analyses of Lake Hoare sediments, Antarctica: Implications for remote sensing of the Earth and Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60 (5): 765.
- Bittencourt, A.V.L. (1978). Sólidos hidrotransportados na bacia hidrográfica do rio Ivaí: aplicação de balanços hidroggeoquímicos na compreensão da evolução dos processos da dinâmica externa. *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo.
- Borges, E. C. L.; Mozeto, A. A.; Neves, E. F.A.; Neto, W. B.; Bezerra, J. M. (2007). Estudo da capacidade de complexação e sua relação com algumas variáveis ambientais em cinco represas do Rio Tietê/Brasil. *Quim. Nova.* 30, 1505.
- Bouillon, S.; Middelburg, J. J.; Dehairs, F.; Borges, A. V.; Abril, G.; Flindt, M. R.; Ulomi, S.; Kristensen, E. (2007). Importance of intertidal sediment processes and porewater exchange on the water column biogeochemistry in a pristine mangrove creek (Ras Dege, Tanzania). *Biogeosci.* 4, 311.
- Brouwer, H.; Murphy, T. P. (1994). Diffusion method for the determination of acid-volatile sulfides (AVS) in Sediment. *Environ. Toxicol. Chem.* 13 (8): 1273.
- Burdige, D. J. (2001). Dissolved organic matter in Chesapeake Bay sediment pore waters. *Org. Geochem.* 32. (4): 487.
- Burgess, R. M.; Pelletier, M. C.; Ho, K. T.; Serbst, J. R.; Ryba, S. A.; Kuhn, A.; Perron, M. M.; Raczelowski, P.; Cantwell, M. G.; (2003). Removal of Ammonia Toxicity in Marine Sediment TIEs: A Comparison of Ulva Lactuca, Zeolite and Aeration Methods. *Mar. Pollut Bull.* 46, 607.

- Burguera, J. L.; Townshend, A. (1980). Determination of ng-ml levels Of sulfide by A chemi-luminescent reaction. *Talanta*. 27. (4):309.
- Burton, G. A. J. (2002). Sediment quality criteria in use around the world. *Limnol.* 3, 65.
- Burton, E. D.; Bush, R. T.; Sullivan, L. A. (2006). Elemental sulfur in drain Sediments associated with acid sulfate soils. *Appl. Geochem.* In press.
- Calzada, M. G.; Marbán, G.; Fuertes, A. B. (1999). Potentiometric determination of sulphur in solid samples with a sulphide selective electrode. *Anal. Chim. Acta*. 380. (1): 39.
- Campos, M. L. A. M.; Bendo, A.; Viel, F. C. (2002). Low cost methods to purify low grade reagents and to control contamination for trace metal determination in natural waters. *Quim. Nova*. 25. (5): 808.
- Capel, E. L.; Arranz, M. R.; Gonzalez-Vila, F. J.; Manning, D. A. C. (2006). Elucidation of different forms of organic carbon in marine sediments from the Atlantic coast of Spain using thermal analysis coupled to isotope ratio and quadrupole mass spectrometry. *Org. Geochem.* 37, 1983.
- Carapuça, H., M.; Válega, M.; Pereira, E.; Duarte.; A. C. (2004). Monitoring acid-volatile sulphide by a fast scan voltammetric method: application to mercury contamination studies in salt marsh sediments. *Anal. Chim. Acta*. 524. (1-2): 127.
- Carlson, A. R.; Phipps, G. L.; Mattson, V. R.; Kosian, P. A.; Cotter, A. M. (1991). The role of acid-volatile sulfide in determining cadmium bioavailability and toxicity in fresh-water sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 10. (10): 1309
- Casas, A. M.; Crecelius, E. A. (1994). Relationship between acid volatile sulfide and the toxicity of zinc, lead and copper in marine-sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 13. (3): 529.
- CCME. Canadian Council of Ministers of the Environment. (2001). Protocol for derivation of Canadian sediment Canadian quality guidelines for the protection of aquatic life. In: Canadian environmental quality guidelines. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment. Disponível em: <http://www.ec.gc.ca>. Acesso em: jan. 2007
- CETESB. http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/indice_iap_iqa.asp. Acessado em dezembro 2004.
- Chapman, P. M. (1990). The sediment quality triad approach to determining pollution-induced degradation. *Sci. Total. Environ.* 97-8, 815.
- Chapman, P. M.; McDonald, B. G.; Lawrence, G. S. (2002). Weight-of-evidence issues and frameworks for sediment quality (and other) assessments. *Hum. Ecol. Risk Asses.* 8. (7): 1489.
- Chapman, P. M.; Wang, F.; Janssen, C.; Persoone, G.; Allen, H. E. (1998). Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 55 (10): 2221.

- Chapman, P.M.; Wang, F.; Adams, W.J.; Green, A. (1999). Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids. *Evirom. Sci. Tecnol.* 33, 3937.
- Chen, J.; Gu, B.; Le Boeuf, E. J.; Pan, H.; Dai, S. (2002). Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*. 48, 59.
- Christensen, J. K.; Høyer, B.; Kryger, L.; Pind, N.; Kong, L. S. (1998). Sulfides in the anaerobic environment: the determination of hydrogen sulfide and acid-soluble metallic sulfides in sea-floor sediment *J. Chem. Educ.* 75, 1605.
- Ciutat, A.; Gerino. M.; Boudou, A. (2007). Remobilization and bioavaiability of cadmium from historically contaminated sediments: Influence of bioturbation by tubificids. *Ecotoxicol. Environ. Safety*. 68, 108.
- Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Trussell, R. R. Astm-Apha. (1989). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. M.A.H. 17 ed.; Washington, DC.
- CONAMA. Resolução nº344 de 25 de março de 2004. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente.
<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.xml>. Acesso em: jan. (2007).
- CONAMA. Resolução nº. 357 de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente.
<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: jan. (2007).
- Cordeiro, N.; Dutra, F. (1981). O Aporte de fósforo no lago Paranoá/ Brasília: *Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Fortaleza – CE.
- Costa, L. M.; Korn, M. G. A.; Castro, J. T.; Santos, W. P. C.; Carvalho, E. V.; Nogueira, A. R. A. (2006). Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de bioissorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como bioissorvente. *Quim. Nova*. 29, 149.
- Crombie, D.J.; Moody, G. J.; Thomas, J. D. R. (1980). Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria. *Chem. Ind.* (12): 500-504.
- Cunha, T. J. F.; Madari, B. E.; Benites, V. M.; Canellas, L. P.; Novotny, E. H.; Moutta, R. O.; Trompowsky, P. M.; Santos, G. A. (2007). Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da amazônia (Terra Preta). *Acta Amazônica*. 37 (1): 91.
- Cutter, G. A., Oatts, T. J.; (1987). Determination of dissolved sulfide and sedimentary sulfur speciation using gas-chromatography photoionization detection. *Anal. Chem.* 59 (5): 717-721.
- Cuyppers, C; Grotenhuis, T; Nierop, K. G. J. (2002). Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter. *Chemosphere*. 48. (9): 919.
- DeWitt, T. H.; Swartz, R. C.; Hansen, D. J.; McGovern, D.; Berry, W. J. (1996). *Bioavailability and chronic toxicity of cadmium in sediment to the estuarine amphipod leptocheirus plumulosus*. *Environ. Toxicol. Chem.* 15 (12): 2095.

- Di Toro, D. M.; Mahony, J. D.; Hansen, D. J.; Scott, K. J.; Hicks, M. B.; Mayr, S. M.; Redmond, M. S. (1990). Toxicity of cadmium in sediments - the role of acid volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* 9 (12): 1487.
- Di Toro, D. M.; Mahony, J. D.; Hasen, D. J.; Scott, K. J.; Carlson, A. R.; Ankley, G. T. (1992). Acid volatile sulfide predicts the toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 26: 96.
- Di Toro, D. M.; Zarba, C. S.; Hansen, D. J.; Berry, W. J.; Swartz, R. C.; Cown, C. E.; Pavlou, S. P.; Allen, H. E.; Thomas, N. A.; Paquin, R. P. (1991). Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environ. Toxicol. Chem.* 10, 1541.
- Environment Canada. (1999). Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Summary tables. Disponível em: <http://www.ec.gc.ca>. Acessado em Janeiro de 2007.
- Escudey, M.; Diaz, P.; Galindo, G. (1999). Differential thermogravimetric analysis of oxalate in hydrogen peroxide-treated allophanic soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30. (7-8): 937.
- Esteves, A. F. (1988). *Fundamentos de Limnologia*. Interciência: FINEP. Rio de Janeiro – RJ.
- Fang, T.; Li, X.; Zhang, G. (2005). Acid volatile sulfide (avs) and simultaneously extracted metals (sem) in the sediment cores of the pearl river estuary, south china. *Ecotoxicol. Environm Safety.* 61,420.
- Fernandes, B. C. J.; Kubota, T. L. (2001). Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. *Quim. Nova.* 24 (1): 120.
- Florence, T. M. J. (1979). Cathodic stripping voltammetry. part i. determination of organic sulfur compounds flavins and porphyrins at the sub-micromolar level. *electroanal. Chem.* 97, 219.
- Florence, T. M.; Farrar, Y. J. (1980). Titration of microgram amounts of sulfide with a sulfide-selective electrode. *Anal. Chim. Acta.* 116. (1): 175.
- Frankenthal, R.P.; Meites, L. "Handbook of Analytical Chemistry". Ed. McGraw-Hill, New York, USA. 1963.
- Gargioni, V. (1991). Partição do Cádmio entre o Sedimento e a Água Intersticial. *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas.
- Gomes, A. C. F.; Mozeto, A. A.; Nascimento Filho, V. F.; Cazotti, R. I. (2001). Datação de Sedimentos por Pb 210 do Lago Iara/AM – 7^o Encontro Científico dos Pós-graduandos no CENA-USP.
- Grassi, M.T. (2001). Águas no Planeta Terra. *Cadernos Temáticos de Quím. Nova na Escola.* 1, 05.
- Hakanson, L. (1980). Na ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological Approach. *Wat. Res.* 14, 975.

- Hanrahan, G.; Salmassi, T. M.; Khachikian, C. S.; Foster, K. L. (2005). Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: significance, speciation and determination. *Talanta*. 66, 435.
- Hansen, D. J.; Berry, W. J.; Mahony, J. D.; Boothman, W. S.; Robson, D. L.; Ankley, G. T.; Ma, D.; Yan, Q.; Pesch, C. E. (1996). Predicting toxicity of metal-contaminated field sediments using interstitial water concentrations of metals and acid-volatile normalization. *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 2080.
- Hantush, M. M. (2007). Modeling nitrogen–carbon cycling and oxygen consumption in bottom sediments. *Adv. Wat. Res.* 30, 59.
- Hare, L.; Carignan, R.; Huerta-Diaz, M. A. (1994). A field-study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates - implications for the acid volatile sulfide (avs) model. *Limnol. Oceanogr.* 39. (7): 1653.
- Harris, D. C. (2001). *Análise Química Quantitativa*, 6ª Ed.; LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- Hassan, S. S. M.; Marzouk, S. A. M.; Sayour, H. E. M. (2002). Methylene blue potentiometric. *Anal. Chim. Acta*. 466, 47.
- He, Y.; Zheng, Y.; Locke, D. C. (2002). Differential pulse cathodic stripping voltammetric determination of nanomolar levels of dissolved sulfide applicable to field analysis of groundwater. *Anal. Chim. Acta*. 459. 209.
- Hinkey, L. M.; Zaidi, B. R. (2007). Differences in SEM–AVS and ERM–ERL predictions of sediment impacts from metals in two US Virgin Islands marinas. *Mar. Pollut. Bull.* 54, 180.
- Huerta-Diaz, M. A.; Carignan, R.; Tessier, A. (1993). *Measurement of trace-metals associated with acid volatile sulfides and pyrite in organic fresh-water sediments*. *Environ. Sci. Technol.* 27. (12): 2367.
- IPPUC. Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba. <http://ippucnet.ippuc.org.br>. Acesso em: jan. 2006
- Ismaili, M. M.; Belin, C.; Lamotte, M.; Texier, H. (1998). Distribution et caractérisation par fluorescence de la matière organique dissoute dans les eaux de la Manche centrale. *Oceanol. Acta*. 21, 676.
- Jain, C. K. (2002). A hidro-chemical study of a mountainous watershed: the ganga, India. *Wat. Res.* 36, 1262-1274.
- Kelderman, P.; Osmani, A. A. (2007). Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). *Wat. Res.* 41, 4251.
- Kheboian, C.; Bauer, C. F. (1997). Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* 59, 1417.
- Khu, M. I.; Jorgensen, B. B. (1992). Microsensor measurements of sulfate reduction and sulfide oxidation in compact microbial communities of aerobic biofilms. *Appl. Environ. Microbiol.* 58. (4): 1164.

- Kiba, N.; Nishijima, M.; Furusawa, M. (1980). Enthalpimetry with catalytic reactions .1. determination of sulfide solution by the iodine-azide reaction. *Talanta*. 27. (12): 1090.
- Koski-Vahala, J.; Hartikainen, H. (2001). Assessment of the risk of phosphorus loading due to resuspended sediment. *J. Environ. Qual.* 30, 960.
- Lange, H. J.; Griethuysen, C. V.; Koelmans, A. A. (2008). Sampling method, storage and pretreatment of sediment affect AVS concentrations with consequences for bioassay responses. *Environ. Pollut.* 151, 243.
- LANL. *Los alamos National Laboratory*. <http://www.lanl.gov/>. Acesso em: dez. (2007).
- Lasorsa, B., Casas, A. (1996). A comparison of sample handling and analytical methods for determination of acid volatile sulfides in sediment. *Marine Chem.* 52. (3-4): 211.
- Lee, B.G.; Lee, J.S.; Luoma, S.N.; Choi, H.J.; Koh, C.H. (2000). Influence of acid volatile sulfide and metal concentrations on metal bioavailability to marine invertebrates in contaminated sediments. *Environ. Sci. Technol.* 34. 4517.
- Lee, J. D. (1991). *Química inorgânica não tão concisa*. 4ª Ed.; Ed. Edgard Blücher Ltda.
- Lee, J. S.; Lee, J. H. (2005). Influence of acid volatile sulfides and simultaneously extracted metals on the bioavailability and toxicity of a mixture of sediment-associated cd, ni, and zn to polychaetes neanthes arenaceodentata. *Sci. Total Environ.* 338, 229.
- Lee, J.H.; Bang, K.W. (2000) Characterization of urban stormwater runoff. *Wat. Res.* 34. (6): 1773.
- Leinweber, P.; Schulten, H. R. (1992). Differential thermal-analysis, thermogravimetry and in-source pyrolysis-mass spectrometry studies on the formation of soil organic-matter. *Thermochim. Acta.* 200. (8): 151.
- Leonard, E. N.; Cotter, A. M.; Ankley, G. T. (1996). Modified diffusion method for analysis of acid volatile sulfides and simultaneously extracted metals in freshwater sediment. *Environ. Toxicol. Chem.* 15. (9): 1479.
- Li, G.; Polk, J. B.; Meazell, L. A.; Hatchett, D. W. (2000). ISE analysis of hydrogen sulfide in cigarette smoke. *J. Chem. Educ.* 77, 1049.
- Líber, K.; Call, D. J.; Markee, T. P.; Schmude, K. L.; Balcer, M. D.; Whiteman, F. W.; Ankley, G. T. (1996). Effects of acid-volatile sulfide on zinc bioavailability and toxicity to benthic macroinvertebrates: a spiked-sediment field experiment. *Environ. Toxicol. Chem.* 15. (12): 2113.
- Lillebo, A. I.; Morais, M.; Guilherme, P.; Fonseca, R.; Serafim, A.; Neves, R. (2007). Nutrient dynamics in Mediterranean temporary streams: A case study in Pardiela catchment (Degebe River, Portugal). *Limnol.* 37, 337.
- Lloyd, J. B. F. (1971). The nature and evidential value of the luminescence of automobile engine oils and related materials. Part III. Separated luminescence. *J. Forensic. Sci. Soc.* 11, 235.

- Long, E. R.; Morgan, L. G. (1991). *The potential for biological effects of sediment – sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program*. NOAA Technical memorandum.
- Macdonald, D. D.; Ingersoll, C. G.; Berger, T. A. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39: 20.
- Mackey, A. P.; Mackay, S. (1996). Spatial distribution of acid-volatile sulphide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from the Brisbane River, Australia. *Environ. Pollut.* 93. (2): 205.
- Magalhães, D. P.; Ferrao Filho, A. S. (2008). A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. *Oecol. Bras.* 12. (3): 355.
- Mansuy, L.; Bourezgui, Y.; Garnier-Zarli, E. (2001). Characterization of humic substances in highly polluted river sediments by pyrolysis methylation-gas chromatography-mass spectrometry. *Org. Geochem.* 32. (2): 223.
- Marchand, P. A.; Lallier-Vergès, E.; Baltzer, F. (2006) Distribution and characteristics of dissolved organic matter in mangrove sediment pore waters along the coastline of French Guiana. *Biogeochem.* 81, 59.
- Markou, D. A.; Sylaios, G. K. Tsihrintzis, V. A. (2007). Water quality of Vistonis Lagoon, Northern Greece: seasonal variation and impact of bottom sediments. *Desalination.* 210. (1-3): 83.
- Martinelli, L. A.; Victoria, R. L.; Matsui, E.; Forsberg, B. R.; Mozeto, A. A. (1988). Utilização das variações naturais de $\delta^{13}\text{C}$ no estudo de cadeias alimentares em ambientes aquáticos: Princípios e perspectivas. *Acta Limnol. Brasil.* 11, 859.
- Mcdowell, R. W.; Sharpley, A. N.; Condron, L. M. (2001). Processes controlling soil phosphorus release to runoff and implications for agricultural management. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 59, 269.
- Meysman, F. J. R., Middelburg, J. J. (2005). Acid-volatile sulfide (AVS) – A comment. *Mar. Chem.* 97. (3-4): 206.
- Morse, J. W.; Millero, F. J.; Cornwell, J. C.; Rickard, D. (1987). The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth Sci.* 24, 1.
- Mothé, C. C.; Azevedo, A. D. (2002). *Análise térmica de materiais*. iEditora.
- Mozeto, A. A. (2003). Bases Técnico-Científicas para o Desenvolvimento de Critérios de Qualidade de Sedimentos (CQS): Experimentos de Campo e Laboratório. Relatório Final do Projeto Qualised – Proc. No. 98/12177-0.
- Mozeto, A. A.; Silvério, P. F. e Soares, A. (2001). Estimates of Benthic Fluxes of Nutrients Across the Sediment-water Interface (Guarapiranga Reservoir, São Paulo, Brazil). *Sci Total Environ.* 266, 135.
- Mozeto, A. A.; Umbuzeiro, G. A.; Jardim, W. F. (2006). Projeto Qualised - Métodos de coleta, análises físico-Químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. 1 ed. Ed. Cubo. São Carlos.

- Mucha, A. P.; Vasconcelos, T. S. D.; Bordalo, A. A. (2003). Spatial and seasonal variations of the macrobenthic community and metal contamination in the Douro estuary (Portugal). *Mar. Environ. Res.* 60, 531.
- Muller, B., Stierli, R.; (1999). In situ determination of sulfide profiles in sediment porewaters with a miniaturized Ag/Ag_2S electrode. *Anal. Chim. Acta.* 401. (1-2): 257.
- Murphy, J.; Riley, J. P. A. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta.* 27, 31.
- Murray, K. M.; Cauvet, D.; Lyber, M. and Thomas, J. C. (1999). Particle size and chemical control of heavy metals in bed sediment from the rouge river, southeast Michigan. *Environ. Sci. Technol.* 199: (33): 987.
- Nagata, N.; Bueno, M. I. M. S.; Peralta-Zamora, P. G. (2001). Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X. *Quim. Nova.* 24 (4): 531.
- Nelson, D. C.; Jorgensen, B. B.; Revsbech, N. P. (1986). Growth-pattern and yield of a chemoautotrophic beggiatoa sp in oxygen-sulfide microgradients. *Appl. Environ. Microbiol.* 52. (2): 225.
- Neves, C. F. C.; Schwartzman, M. M. A. M. (2005). Separação de CO_2 por meio da tecnologia PSA. *Quim. Nova.* 28, 622.
- Nirel, P. M. V.; Morel, F. M. M. (1990). Pitfalls of Sequential Extractions. *Water Res.* 24. (8): 1055.
- O'Day, P. A.; Carroll, S. A.; Randall, S.; Martinelli, R. E.; Anderson, S. L.; Lelinski, J.; Knezovich, J. P. (2000). Metal speciation and bioavailability in contaminated estuary sediments, alameda naval air station, California. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3665.
- Oga, S. (1996). *Fundamentos de Toxicologia*. Ed. Atheneu de São Paulo.
- Oliveira, L. A. (2003). Caracterização dos Latossolos da Chapada de Araguari: Minerais Argilosos, Granulometria e Evolução. *Caminhos da Geografia.* 3: 7, 20.
- Otero, M.; Mendonça, A.; Válega, M.; Santos, E. B. H.; Pereira, E.; Esteves, V. I.; Duarte, A. (2007). Fluorescence and DOC contents of estuarine pore waters from colonized and non-colonized sediments: Effects of sampling preservation. *Chemosphere.* 67, 211.
- Painter, S.; Cameron, E.M.; Allen, J. (1994) Reconnaissance geochemistry and its environmental relevance. *J. Geochem. Explor.* 51: 213.
- Pant, H. K.; Reddy, K. R. (2001). Phosphorus sorption characteristics of estuarine sediments under different redox conditions. *J. Environ. Qual.* 30, 1474.
- Paoliello, M. M. B.; Chasin, A. A. M. (2001). Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. *Cadernos de referencia ambiental.* Centro de Recursos Ambientais. 3.

- Parlanti, E.; Worz, K.; Geoffroy, L.; Lamotte, M. (2000) Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to antropogenic inputs. *Org. Geochem.* 31, 1765.
- Passos, E. A. (2005). Distribuição de sulfeto volatilizado em meio ácido e metais pesados em sedimentos do estuário do Rio Sergipe. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Sergipe.
- Pearson, T. H.; Rosenberg, R. (1978). Macrobenthic succession in relation to organic enrichment and pollution of the marine environment. *Oceanogr. Mar. Biol.* 16, 229.
- Pelegrini, J. B. R. (2005). Fósforo na água e no sedimento na microbacia hidrográfica do Arroio Lino – Agudo – RS. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Santa Maria – UFSM.
- Pempkowiak, J.; Wojciech, T.; Staniszewski, A.; Biewski, R. G. (2006). Lignin depolymerization products as biomarkers of the organic matter sedimentary record in 210Pb–137Cs-dated lake sediments. *Org. Geochem.* 37, 1452.
- Pereira, F. E. R.; Poppi, R. J.; Arruda, Z. M. A. (2002). Emprego de planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd, Mo e Pb por ETAAS. *Quim. Nova.* 25, 2.
- Pesch, C. E.; Hansen, D. J.; Boothman, W. S.; Berry, W. J.; Mahony, J. D. (1995). The role of acid-volatile sulfide and interstitial water metal concentrations in determining bioavailability of cadmium and nickel from contaminated sediments to the marine polychaete *neanthes arenaceodentata*. *Environ. Toxicol. Chem.* 14, 129.
- Pettersson, A. K.; Karlberg, B. (1999). Simultaneous of orthophosphate and silicate in brackish water. *Anal. Chim. Acta.* 378, 183.
- Peuravuori, J.; Koivikko, R.; Pihlaja, K. (2002). Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Res.* 36, 4552.
- Piasek, M.; Bulska, E. (2001). Performance of electrodeposited noble metals as permanent modifiers for the determination of cadmium in the presence of mineral acids by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta B.* 56 (9): 1615-1623
- Plante, A. F.; Pernes, M.; Chenu, C. (2005). Changes in clay-associated organic matter quality in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses. *Geoderma.* 129. (3-4): 186.
- Plaza, C.; Brunetti, G.; Senesi, N.; Polo, A. (2006). Molecular and quantitative analysis of metal ion binding to humic acids from sewage sludge and sludge-amended soils by fluorescence spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 40, 917.
- Poole, N. J.; Wildish, D. J.; Kristmanson, D. D. (1978). The effects of the pulp and paper industry on the aquatic environment. *CRC Critical Reviews in Environmental Control.* 8, 153.
- Prefeitura do Município de Araucária. <http://www.araucaria.pr.gov.br>. Acessado em dezembro (2005).

- Prestes, E. C. Anjos, V. E.; Sodré, F. F.; Grassi, M. T. (2006). Copper, lead and cadmium loads and behavior in urban stormwater runoff in Curitiba, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* 17. (1): 53.
- Prica, M.; Dalmacija, B.; Roncevic, S. (2008). A comparison of sediment quality results with acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) ratio in Vojvodina (Serbia) sediments. *Sci. Total. Environ.* 389, 235.
- Quagliano, J. V.; Vallarino, L. M. (1979). *Química*. 3 ed.; Guanabara dois. Rio de Janeiro.
- RA'E GA. (2005). O espaço geográfico em análise. *Revistas da UFPR*. 9, 59.
- Rashid, M.A. (1985). *Geochemistry of marine humic compounds*. Springer Verlag, New York.
- Rickard, D.; Morse, J. W. (2005). Acid volatile sulfide (AVS). *Mar. Chem.* 97. 141.
- Sayed. M; Wafica, M. A. N.; Bettagy, A. I.; Halim, Y. (1996). Sedimentary humic substances isolated from a coastal lagoon of the Nile delta: physical and chemical characteristics. *Estuar. Coast. Shelf S.* 43, 205.
- Schmidt, F.; Bueno, M. I. M. S.; Einzweiler, J. (1999). Determinação de alguns metais em solos por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva com modelagem por Redes Neurais. *Proceedings of the IV Brazilian Conference on Neural Networks - IV Congresso Brasileiro de Redes Neurais*. 396.
- Schultz, P.; Urban, N. R. (2008). Effects of bacterial dynamics on organic matter decomposition and nutrient release from sediments: A modeling study. *Ecol. Model.* 210, 1.
- SEDNET. Rede Européia de Pesquisa em Sedimentos.
<http://www.sednet.org/content/view/67/106/>, acessado em abril de 2007.
- Sekerka, Y. J.; Lechner, F. (1977). New zero-current chronopotentiometric technique with ion-selective electrodes. *Anal. Chim. Acta.* 93. (1): 129.
- Senesi, N. (1990a). Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part 2. The fluorescence spectroscopy approach. *Anal. Chim. Acta.* 232, 77.
- Senesi, N. (1990b). Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals: Part 1. The electron spin resonance approach. *Anal. Chim. Acta.* 232, 51.
- Scheffer, E. W. O.; Grassi, M. T. (2007). Fatores que governam a especiação do cobre em ambientes aquáticos urbanos: evidências da contribuição de sulfetos solúveis. *Quim. Nova.* 30, 332.
- Shenyu, M.; Delaune, R. D.; Jugsujinda, A. (2006). Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake. *Sci. Total. Environ.* 371 (1-3): 334.
- Sibley, P. K.; Ankley, G. T.; Cotter, A. M.; Leonard, E. N. (1996). Predicting chronic toxicity of sediments spiked with zinc: an evaluation of the acid-volatile sulfide

- model using a life-cycle test with the midge *chironomus tentans*. *Environ. Toxicol. Chem.* 15. (12): 2102.
- Sierra, M. M. D.; Donard, O. F. X.; Etcheber, H.; Soriano-Sierra, E. J.; Ewald, M. (2001). Fluorescent and DOC contents of pore waters from coastal and deep-sea sediments in the Gula of Biscay. *Org. Chem.* 32, 1319.
- Silva, I. S.; Abate, G.; Lichtig, J.; Masini, J. C. (2002). Heavy metal distribution in recent sediments of the Tiete -Pinheiros river system in São Paulo State, Brazil. *Appl. Geochem.* 17, 105.
- Silva, S. A. (2000). Construção de eletrodos Ag/Ag₂S de configuração convencional, com membrana sinterizada e não sinterizada, para determinação potenciométrica de sulfeto em fluxo. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.
- Silva, W. L.; Matos, R. H. R.; Kristosch, G. C. (2002). Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos – Cubatão (SP). *Quim. Nova.* 25. (5): 753.
- Silvério, P. F. (2003). Bases técnico – científicas para a derivação de valores–guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório. *Tese de Doutorado* – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Simpson, S. L.; Apte, S. C.; Batley, G. E. (2000). effect of short-term resuspension events on the oxidation of cadmium, lead, and zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 34 (21): 4533.
- Skoog, D.A. Holler, F.J., Nieman, T.A. (2002). *Princípios de Análise Instrumental*. 5^a ed. Ed Bookman. Porto Alegre.
- Sobecka, S. B.; Baker, A.; Lead, J. R. (2007). Characterisation of colloidal and particulate organic carbon in freshwaters by thermal fluorescence quenching. *Wat. Res.* 41, 3069.
- Sodré, F. F.; Grassi, M. T. (2007). Changes in copper speciation and geochemical fate in freshwaters following sewage discharges. *Wat. Air Soil Pollut.* 178, 103.
- Sodré, F. F.; Grassi, M. T. (2007). Assessing anthropogenic influences on copper complexation by aquatic dissolved organic matter using synchronous fluorescence. *J. Braz. Chem. Soc.* 18. (6): 1136.
- Sodré, F. S. (2005). Especificação do Cobre em águas naturais: influência de fatores associados a urbanização. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná.
- Steinmann, P.; Shotyk, W. (1997). Chemical composition, pH, and redox state of sulfur and iron in complete vertical porewater profiles from two Sphagnum peat bogs, Jura Mountains, Switzerland. *Geochem. Cosmochim. Acta.* 61. (6): 1143.
- Stén, P.; Forsling, W. (2000). Precipitation of lead sulfide for surface chemical studies. *Colloids Surf., A.* 172. (1-3): 17.

- Stumm, W.; Morgan, J. J. (1996). An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. *Aquatic Chemistry*. 3 ed. U.S.A.: John Wiley and Sons.
- Suchy, V.; Sykorova, I.; Stejskal, M.; Safanda, J.; Machovic, V.; Novotna, M. (2002). Dispersed organic matter from Silurian shales of the Barrandian Basin, Czech Republic: optical properties, chemical composition and thermal maturity. *Intern. J. Coal. Geol.* 53, 1.
- SUDERHSA. (1997). *Qualidade das águas interiores do Estado do Paraná: 1987-1995*. Curitiba.
- Suguio, K. (1980). *Rochas Sedimentares – Propriedades – Gênese – Importância Econômica*. Ed. Edgard Blucher Ltda. São Paulo.
- Suklee, J.; Gweonlee, B.; Luoma, S.; Heeseonjeonchoi, Hwankoh, C.; Brown A. (2000). Influence of acid volatile sulfides and metal concentrations on metal partitioning in contaminated sediments. *Sci. Technol.* 34, 4511.
- Thomas, K.; Barnard, N.; Collins, K.; Eggleton, J. (2003). Toxicity characterisation of sediment porewaters collected from UK estuaries using a Tisbe battagliai bioassay. *Chemosphere*. 53, 1105.
- Tingzong, G.; Delaune, R. D.; Patrick, Jr. W. H. (1997). The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environ. Int.* 23. (3): 305.
- Tremblay, L.; Gagne, J. P. (2007). Distribution and biogeochemistry of sedimentary humic substances in the St. Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord, Quebec. *Org. Geochem.* 38, 682.
- Turekian, K. K.; Wedepohl, K. H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. América*. 72, 175.
- U. S. EPA – U.S. Environmental Protection Agency. (1985). Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses. In Stephan, C. E., Mount, D. I., Hansen, D. J., Gentile, J. H., Chapman, G. A. e Brungs, W. A. (eds). Office of research and development. Environmental research laboratories, Duluth, MN.
- U. S. EPA. (2000a). – EPA-822-R-00-005. U. S. Environmental Protection Agency; Office of Science and Technology. Office of Research and Development. Washington/DC.
- U. S. EPA. (2005). Environmental Protection Agency; Office of Science and Technology. Screening Level Ecological Risk Assessment.
- U.S. EPA. (1992). Proceedings of EPA's Contaminated Sediment Management Strategy Forums. EPA-823-R-92-007. Washington, DC.
- U.S. EPA. (1997). The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of The United States: National Sediment Quality Survey. EPA-823-R-97-006. Washington, DC.
- U.S. EPA. (2000). Equilibrium Partitioning Sediment Guidelines (ESGs) for Protection of Benthic Organisms: Metal Mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver and Zinc). EPA-822-R-00-005. Washington, DC.

- Van Der Berg, G. A.; Buykx, S. E. J.; Vanden Hoop, M. A. G. T.; Van Der Heijdt, L. M.; Zwolsman, J. J. G. (2001). Vertical profiles of trace metals and acid-volatile sulphide in a dynamic sedimentary environment: lake Ketel, The Netherlands. *Appl. Geochem.* 16, 781.
- Van Der Berg, G. A.; Loch, J. P. G.; Van Der Heijdt, L. M.; Zwolsman, J. J. G. (1998). Vertical distribution of acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in a recent sedimentation area of the river Meuse in the Netherland. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 758.
- Von Wandruszka R.; Yuan, X.; Morra, M. J. (1993). *determination of sulfur species by cathodic square-wave stripping voltammetry - compounds relevant to natural sulfur mineralization.* *Talanta.* 40. (1): 37.
- Wang, S.; Xiangcan, J.; Pang, Y.; Zhao, H.; Zhou, X.; Wu, F. (2005). Phosphorus fractions and phosphate sorption characteristics in relation to the sediment compositions of shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River region, China. *J. Coll. Inter. Sci.* 289, 339.
- Wang, S.; Jin, X.; Bu, Q.; Jiao, L.; Wu, F. (2007). Effects of dissolved oxygen supply level on phosphorus release from lake sediments. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* in press.
- Werkema, M. C. C.; Aguiar, S. (1996). *Otimização estatística de processos: como determinar a condição de operação de um processo que leva ao alcance de uma meta de melhoria.* Série Ferramentas da Qualidade. Fundação Christiano Ottoni: Belo Horizonte.
- WHO. (1998). *Environmental Health Criteria Monograph No. 200: Copper.* World Health Organization, Geneva.
- Wildish, D. J.; Akagi, H. M.; Hamilton, N.; Hargrave, B. T. (1999). A recommended method for monitoring sediments to detect organic enrichment from mariculture in the bay of fundy. *Can. Tech. Rep. Fish. Aquatic. Sci.* 2286, 31.
- Wilkin, R. T.; Bischoff, K. J. (2006). Coulometric determination of total sulfur and reduced inorganic sulfur fractions in environmental samples. *Talanta.* 70. (4): 766.
- Winter, M. *Web Elements.* (2007). Disponível em: < <http://www.shef.ac.uk/chemistry/>> Acessado em 24 jan.
- Wood, T. S.; Shelley, L. M. (1990). A dynamic model of bioavailability of metals in constructed Wsetland Sediments. *Ecol. Eng.* 12, 231.
- Wu, J.S.; Allan, C.J.; Saunders, W.L.; Evett, J.B. (1998) Characterization and Pollutant Loading Estimation for Highway Runoff. *J. Environ. Eng.* 124. (7):584.
- Xavier, C. F. (2005). Avaliação da Influência do uso e ocupação do solo e de características geomorfológicas sobre a qualidade das águas de dois reservatórios da Região Metropolitana de Curitiba – Paraná. *Dissertação de Mestrado.* - Pós Graduação em Ciências do Solo da Universidade Federal do Paraná – UFPR.
- Yabe, M. J. S.; Oliveira, E. (1998). Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. *Quim. Nova.* 21, 551.

- Yu, K. C.; Tsai, L. J.; Chen, S. H.; Ho, S. T. (2001). Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Wat. Res.* 35. (17): 4086.
- Yu, T., Bishop, P. L., Galal, A., Mark, H. B. Jr. (1998). ACS. *Symposium Series 690 Polymers in Sensors, Theory and Practice*. Chapter XIX.
- Zamora, P. P.; Morais, J. L.; Nagata, N. (2005). Por que otimização multivariada? *Eng. Sanit. Ambient.* 10, 106.
- Zheng, N.; Wang, Q.; Liang, Z.; Zheng, D. (2008). Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao City, Northeast China. *Environm. Pollut. In press*.
- Zhou, H. Y.; Peng, X. T.; Pan, J. M. (2004). Distribution, source and enrichment of some chemical elements in sediments of the Pearl river estuary, China. *Cont. Shelf. Res.* 24, 1857.
- Zsolnay, A. (2003). Dissolved organic matter: artifacts, definitions, and functions. *Geoderma.* 113, 187.